This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

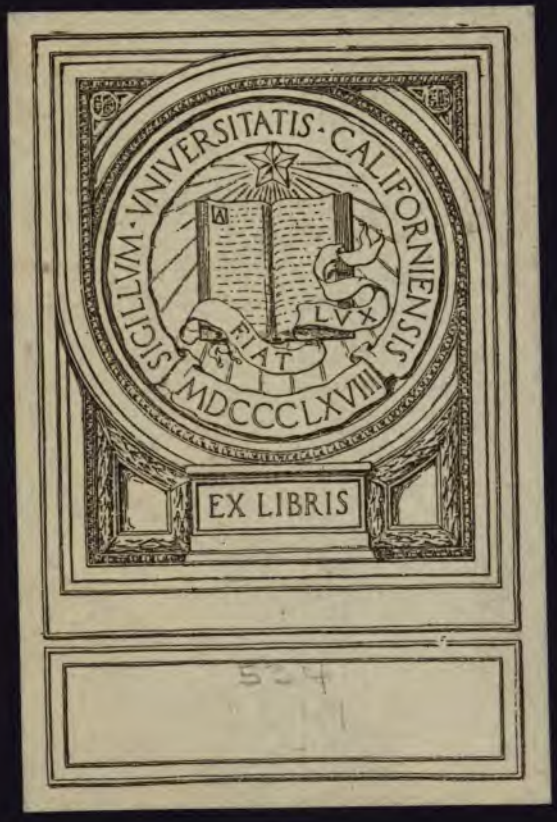
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 34 921

RICHARD LORENZ

RAUMERFÜLLUNG UND IONEN-BEWEGLICHKEIT

LEIPZIG · LEOPOLD VOSS


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS
534
M1

CALIFORNIA

Raumerfüllung

und

Ionenbeweglichkeit

von

Richard Lorenz
Dr. phil. o. ö. Professor und Direktor des Instituts
für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Mit 17 Figuren im Text und 1 Tafel

Leipzig · 1922 · Verlag von Leopold Voss

UNIV. OF CALIFORNIA

QD561
L7

Copyright by Leopold Voss, Leipzig 1922.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

M. N.

Vorwort.

Meine vor mehr als 10 Jahren begonnenen Untersuchungen über die Beziehung von Raumerfüllung zu Ionenbeweglichkeit haben die Aufmerksamkeit der Fachgenossen in steigendem Maße erregt. Dies ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, daß dieses Gebiet im Begriffe ist, den Anschluß an die Elektronik der Atomstruktur zu gewinnen. Ich habe die Entwicklung nach dieser Richtung vorausgesehen und zu meinem Teile dazu beigetragen, den Anschluß zu suchen und zu fördern. Somit dürfte der Zeitpunkt gekommen sein, die erreichten Ergebnisse in einheitlicher Darstellung zusammenzufassen.

Bei Gelegenheit der Niederschrift aller hierher gehörenden Arbeiten ist es mir recht eigentlich erst zum Bewußtsein gekommen, wie sehr dieser Gegenstand schon während der Ausführung der Untersuchungen vielfach durch das lebhafte und ermunternde Interesse zahlreicher Freunde und Fachgenossen gefördert worden ist, die mich ermahnten, „nicht locker zu lassen" und schließlich mit eigener wissenschaftlicher Tätigkeit beisprangen. In erster Linie habe ich in dieser Hinsicht die Namen dreier Freunde, M. von Laue, Max Born und I. I. van Laar zu nennen.

Bei der Fertigstellung des Buches haben mich die Herren W. Herz (Breslau) und A. Magnus (zurzeit Frankfurt a. M.) durch die Durchsicht der Korrekturen unterstützt. I. I. van Laar stellte den mit „Raumerfüllung und Zustandsgleichung" überschriebenen Abschnitt zur Verfügung und P. Lertes (Frankfurt a. M.) lieferte den Bericht über seine Experimentalunter-

484753

suchung über den Dipolrotationseffekt bei dielektrischen Flüssigkeiten, durch welche die Theorie von Born bestätigt wird. Endlich verdanke ich Herrn A. Landé (Frankfurt a. M.) manchen wertvollen Wink bei der kritischen Durcharbeitung der Frage der Radien der Alkalimetallionen.

Möge es dem Buche vergönnt sein, dazu beizutragen, den Belang der hier vorgetragenen Gedankengänge zu erweisen und ihre Fruchtbarkeit zu veranschaulichen.

Frankfurt a. M., 1. September 1921.

Richard Lorenz.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einführung 1

Geschichtliche Einleitung 1. — Die sichtbare Bewegung feinster schwebender Teilchen 6. — Molekeln, Atome und Ionen 10. — Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit 13. — Rückblick und Ausblick 18.

Erstes Buch: Übereinstimmende Zustände 20

Reduzierte Zustandsgrößen 20. — Temperaturen 22. — Theoretische Sachlage 24. — Übereinstimmende Volume 26. — Die Skala der übereinstimmenden Zustände 29. — Berechnung des Nullpunktvolums 31. — Raumerfüllungszahlen 36. — Zustandsgleichungen 41. — Raumerfüllung und Zustandsgleichung 48. — Kinetische Theorie der Gase 53. — Mittlere Weglänge und innere Reibung 56. — Dichte Packungen 66. — Optische Methoden 70.

Zweites Buch: Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit . . 75

Einleitung 75. — Raumerfüllung und Beweglichkeit einwertiger organischer Kationen 76. — Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit der einwertigen organischen Anionen 85. — Mehrwertige organische Ionen 87. — Anorganische Komplexionen 88. — Einfache anorganische Ionen 94. — Elementare Ionen 96. — Einreihung der Raume füllungszahlen in die Skala der übereinstimmenden Zustände und der ideale physikochemische Stoff 98.

Drittes Buch: Das Leitvermögen der starken Elektrolyte 105

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation 105. — Die Theorie von Niels Bjerrum 116. — Die Stromleitungsgleichung 119. — Molares Leitvermögen 123. — Massenwirkungsgesetz 126. — Regel von Ostwald, Walden und Bredig 129. — Extrapolationsformeln von Kohlrausch 133. — Grenzwertbestimmung nach Walden 141.

Seite

Viertes Buch: Die Ionenbeweglichkeit 150

Ionenbeweglichkeit 150. — Das Additivitätsgesetz 154. — Unveränderliche und veränderliche Überführungszahlen 160. — Das System der Ionenbeweglichkeiten 162. — Die universelle Kurve der Ionenbeweglichkeit 163. — Die A-Konstante des Leitvermögens 167. — Die *B*-Konstante des Leitvermögens 170. — Ionenbeweglichkeit und Leitvermögen 170. — Die rechnerische Ermittlung der Konstanten λ_0, *A*, *B*, der Leitfähigkeitskurve 174. — Experimentelle Erfahrung 177. — Wie findet man den Grenzwert des molaren Leitvermögens starker Elektrolyte? 185. — Kritik der bisherigen Ergebnisse über die Theorie von P. Hertz 191. — Theorie von Ghosh 192. — Kritische Bemerkungen zur Theorie von Ghosh 194.

Fünftes Buch: Die hydrodynamische Beweglichkeit . . . 197

Die Formel von Stokes 197. — Diffusion 204. — Theoretische Gesichtspunkte: Raumerfüllung und Diffusionskoeffizient 208. — Grenzleitvermögen, Viskosität und Ionenbeweglichkeiten in nichtwässerigen Lösungen 211.

Sechstes Buch: Elektrodynamische Ionenbeweglichkeit . . 216

Die Problemstellung 216. — Die elektrodynamische Ionenbeweglichkeit 221. — Die experimentelle Bestätigung der Bornschen Theorie der Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen 230. — Die Hydratation der elektrolytischen Ionen 234. — Die Radien der Alkalimetalle und ihrer Ionen 242. — Eine Deutung der Raumerfüllungszahlen 257. — Der Einfluß der Wertigkeit auf Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit 260. — Die elektrolytische Dissoziation der geschmolzenen Salze 265.

Autorenregister 282

Sachregister 286

UNIV. OF CALIFORNIA

Einführung.

Geschichtliche Einleitung.

Unter hydrodynamischer Ionenbeweglichkeit werden wir im folgenden eine bestimmte Art der Wanderung der Ionen in den vom elektrischen Strome durchflossenen Elektrolyten verstehen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie genau oder recht angenähert nach der Formel von Stokes erfolgt. Diese der Hydrodynamik entstammende Formel wurde 1851 von dem Forscher gefunden, dessen Namen sie trägt.[1]) Sie bezieht sich zunächst ausschließlich auf die langsame stationäre Bewegung größerer Kugeln unter dem Einflusse einer konstant wirkenden Kraft in einer nicht zusammendrückbaren Flüssigkeit. Eine einfache Ableitung derselben findet sich, wie es scheint, zuerst bei Kirchhoff[2]) durchgeführt. Eine allgemeine Methode zur Lösung der ihr zugrunde liegenden Differentialgleichungen hat Lamb[3]) angegeben. Weiter hat die Erforschung und Darlegung ihrer Grundlagen bis in die neueste Zeit sehr zahlreiche Theoretiker beschäftigt[4], doch ist es hier noch nicht an der Zeit, gegenständlich darauf einzugehen. Es wird dies an späterer Stelle dieser Schrift nachgeholt werden. Eine vortreffliche Übersicht über solche Untersuchungen findet man bei Weyssenhoff[5], der seinerseits ihre Grundlagen, wie es scheint in erschöpfender Weise, behandelt hat.

---

[1]) G. G. Stokes, Cambr. Phil. Trans. 9 (1851), 8.

[2]) G. Kirchhoff, Vorlesungen über mathematische Physik. 4. Aufl. Leipzig 1897. Bd. I. S. 378.

[3]) H. Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik. Deutsch von J. Friedel, 1907. Vgl. auch M. Planck, Einführung in die Mechanik deformierbarer Körper. Leipzig 1919.

[4]) Vgl. auch F. Auerbach, Gemeinschaftliche Bewegung fester u. flüssiger Körper in Winkelmanns Handbuch der Physik. Leipzig 1908. Bd. I. (2. Teil.) S. 1011.

[5]) J. Weyssenhoff, Ann. d. Physik [4] 62 (1920), 1.

Durch Einsteins[1]) grundlegende Arbeit „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhender Flüssigkeit suspendierten Teilchen" trat 1905 die Formel von Stokes in ein völlig neues Zeitalter ihrer Verwendung. Zsigmondy[2]) hatte wenige Jahre vorher (1902) die Natur der kolloiden Lösungen erkannt und wies unter seinem Ultramikroskop in ihnen wahrnehmbare Teilchen auf, von bis dahin niemals vorher direkt gemessener Kleinheit. Sie besaßen Eigenschaften, die an weitaus größeren Teilchen längst unter dem Namen der Brownschen Bewegung[3]) bekannt waren, zeigten diese aber in so lebhafter Weise, wie es vorher kaum beobachtet worden war. Man blickte zum erstenmal in einen ultramikroskopischen Sternenhimmel von glänzenden, leuchtenden Pünktchen, die sich in ruheloser, unregelmäßiger, lebhaftester Bewegung befinden, sich nähern und entfernen, sich stoßen und drängen, anhalten und schnell davoneilen. Und weil die Abmessung dieser Teilchen nachweisbar gegeben war, und ihre Kleinheit von allen bis dahin unmittelbar beobachteten Größenordnungen, den rechnerisch erschlossenen Molekeln und Atomen so nahe kam, mußte die Frage entstehen, ob man hier wirklich vor unseren Augen sichtbar das Bild eines „kinetischen Feldes" vor sich hat, so wie es der schöpferischen Phantasie der Atomistiker bei der Aufstellung der Theorie der Gase und Wärme vorgeschwebt hatte. Was das geistige Auge eines Demokrit, Galilei, D. Bernoulli, Clausius, Boltzmann erschaut hatte, hier schien es

---

[1]) A. Einstein, Ann. d. Physik [4] 17 (1905), 549; Zeitschr. f. Elektrochemie 14 (1908), 237.

[2]) Richard Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905.

[3]) Über die Berechtigung der Bezeichnung dieser Erscheinung als „Brownsche Bewegung" kann man heute, wo die Geschichte dieses Gegenstandes genauer bekannt geworden ist, mit Recht im Zweifel sein, denn der Botaniker Robert Brown, der sie 1877 zwar ausführlich beschrieb, hat sie weder entdeckt, noch zu ihrer Erklärung etwas Wesentliches beigetragen. Die Erscheinung ist seit Leuwenhoek (1670) bekannt und wiederholt in der ausführlichsten und eingehendsten Weise beschrieben worden, z. B. von Needham (1750), W. Frh. von Gleichen-Russwurm (1790) u. a. Das Verdienst, sie im Sinne der kinetischen Theorie der Wärmebewegung zum ersten Male gedeutet zu haben, gebührt (1863) unzweifelhaft Ludwig Christian Wiener, Professor am Polytechnikum zu Karlsruhe. Vgl. hierüber bei R. Zsigmondy, Lehrbuch der Kolloidchemie. 2. Aufl. Leipzig 1918. G. L. de Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung. Braunschweig 1913.

Wirklichkeit geworden; und die Aufklärung dieser sichtbaren Bewegung ultramikroskopischer Teilchen wurde geradewegs eine Grundfrage der Berechtigung des atomistischen Gedankens über das Wesen der Materie. In diesem Sinne wurde sie zuerst von M. von Smoluchowski[1]) (1904) und dann, wie erwähnt, von Einstein aufgefaßt und angepackt. Während aber ersterer Forscher den ausschließlichen Weg der theoretischen Kinetik betrat, um zur Lösung dieser Frage zu gelangen, die er auch fand, war es Einstein vorbehalten, an dieser Stelle die molekular-kinetische Theorie mit der Hydrodynamik zu verknüpfen, indem er die Lehre dieser Bewegungen mit der Formel von Stokes verband. Wie glücklich diese Verknüpfung war, zeigten die nachfolgenden Experimentaluntersuchungen über die Ortsveränderung der kolloiden Teilchen, von denen hier nur der durch Perrin, The Svedberg, Arne Westgren u. a. ausgeführten kurz gedacht sei. Die Theorie von Einstein und mit ihr die Anwendbarkeit der Formel von Stokes auf die Fortbewegung so kleiner Teilchen, wie sie in den kolloiden Lösungen enthalten sind, ist auf diesem Wege erwiesen.

In der vorliegenden Schrift werden eine Reihe von Arbeiten im Zusammenhange wiedergegeben, welche der Formel von Stokes eine dritte Entwicklungsperiode bereiten. Es handelt sich dabei darum, über den von Einstein gewagten Schritt um ein weiteres hinauszugehen und zu versuchen, welche Ergebnisse man erzielt, wenn man die Anwendung der Formel von Stokes im Sinne von Einstein über die kleinsten ultramikroskopischen Teilchen hinaus, bis herab auf die Molekeln und Ionen erstreckt. Der Gedanke, diesen Schritt bis zu den Ionen zu wagen, rührt vom Verfasser her, der sie unmittelbar nach dem Erscheinen der grundlegenden Theorie Herrn Einstein vortrug und von ihm ermuntert wurde, ihn zu tun. Einstein[2]) selbst hatte (1906) den ersten Schritt in die molekularen Dimensionen getan, indem er aus dem Diffusionskoeffizienten die Größe der Zuckermolekeln geschätzt hatte. Bereits 1907 und 1910 erschienen die ersten Schätzungen

[1]) M. von Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift. Leipzig 1904. Mlekularkinetoische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen. Bull. de l'Acad. de Cracovie (math. et nat.) 1907, 1057; Ann. d. Physik [4] 21 (1906), 762; [4] 25 (1908), 205.

[2]) A. Einstein, Ann. d. Physik [4] 19 (1906), 289.

von Ionenradien auf diesem Wege von Einstein[1]) und Lorenz.[2]) Gleichzeitig war Pellat[3]), unabhängig davon, in ähnlicher Weise vorgegangen.

Diese Schätzungen ergaben zunächst in großen Zügen das von Einstein erwartete Ergebnis: die Größenordnung der molekularen Dimension wird erhalten. Während man aber bei der Untersuchung der Frage, ob sich die Größe eines kolloiden Teilchens aus der Theorie von Stokes-Einstein ermitteln läßt, in der Lage ist eine direkte Ermittlung (auf dem Wege der Auszählung) ihr an die Seite zu stellen, fehlt hier diese Möglichkeit. Zunächst ist also das einzig gegebene Kriterium der Prüfung der Theorie auf diesem Gebiete, die Größenordnung selbst. Es war daher erforderlich, einen neuen Gedanken zu suchen, der es erlaubt, diese Prüfung in strengerer Weise durchzuführen. Dieser wurde 1916 vom Verfasser gefunden, indem er die Ionenbeweglichkeit mittels der Theorie von Stokes-Einstein mit der Raumerfüllung der Materie, wie sie durch die Zustandsgleichungen nicht idealer Gase, und durch das Theorem der übereinstimmenden Zustände gegeben ist, in Zusammenhang brachte.[4]) Dieser Gedanke führte dazu, eine Vorausberechnung von Ionenbeweglichkeiten (wenigstens zwischen zwei Grenzen) lediglich aus

---

[1]) A. Einstein, Zeitschr. f. Elektrochemie 14 (1908), 237.

[2]) Richard Lorenz, Zeitschr. f. physikal. Chem. 73 (1910), 252. „Die Koinzidenz der Durchmesser der Atome und derjenigen von Ionen, welche dem Lösungsmittel fremd sind."

[3]) Pellat, Compt. rend. 144 (1907), 902.

[4]) Richard Lorenz: „Zur Lehre von den übereinstimmenden Zuständen und über die Berechnung des Volums beim absoluten Nullpunkt aus dem flüssigen Zustand", Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 240. „Über die Berechnung der Raumerfüllung der Molekeln aus dichten Packungen nebst einigen Bemerkungen über schon bekannte Methoden", Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 255. Rich. Lorenz und J. Posen: „Raumerfüllung und Beweglichkeit organischer Ionen", Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 265. Die weiteren Arbeiten über diesen Gegenstand sind an den betreffenden Stellen dieses Buches angeführt. — Auf dem Übergangsgebiet von den kolloiden Teilchen zu den ganz großen Molekeln liegen die Anwendungen der Theorie, welche R. O. Herzog auf Eiweißlösungen gemacht hat (Kolloid. Zeitschr. 3 (1908), 84; Zeitschr. f. Elektrochemie 16 (1910), 1003). Indes ist zu bemerken, daß der Vergleich mit den Molekulargewichten, der hier durchgeführt ist, in Wirklichkeit auch über den Radius der Teilchen führt. Mithin war auch dieser Vergleich noch ohne die zu fordernde Berücksichtigung des Zusammenhanges mit der Raumerfüllung durchgeführt.

gaskinetischen oder thermodynamischen Größen zu ermöglichen. Damit ist die Anwendbarkeit der Formel von Stokes im Sinne der Theorie von Einstein für derartige Teilchengrößen gegeben. Gleichzeitig werden dabei die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit erreicht und aufgedeckt. Sie hat sich (bei einwertigen organischen Kationen) bis zu Teilchen vom Durchmesser von ungefähr $3 \cdot 10^{-8}$ cm als gültig erwiesen.

Nun war dies Forschungsgebiet offen, und wie öfter, so führten auch hier Abweichungen und Ausnahmen zu neuen Erkenntnissen. Sie ergaben sich bei den noch kleineren, stärker geladenen Ionen und brachten Lorenz und Born (1920) auf den Gedanken, von der „hydrodynamischen" Wanderung der Ionen, welche durch die Formel von Stokes gegeben ist, die „elektrodynamische" Wanderung zu unterscheiden, für welche Born in einer umfassenden theoretischen Arbeit ein Gesetz entwickelt hat, das zugleich die für diese Zwecke notwendige Ergänzung der Formel von Stokes darstellt. Hierdurch ist man imstande, die Umkehrung der Reihenfolge der Ionenbeweglichkeit, die sich bei den Alkalimetallionen einstellt, zu erklären und die Sonderstellung dieser Tatsache zu beseitigen.

Auch die wichtigen Arbeiten von P. Walden[1]) auf dem Gebiete der nichtwässerigen Lösungen reihen sich schon einheitlich in die hier vorgetragenen Zusammenhänge ein.[2]) Ferner fällt Licht auf die Probleme der elektrolytischen Dissoziation der geschmolzenen Salze[3]) und sie werden ihrer Lösung näher gebracht.[4])

Die ausführliche Erörterung all dieser Zusammenhänge unter kurzer Wiedergabe der diesbezüglichen Untersuchungen bildet den Inhalt des nachfolgenden Buches. Es beschränkt sich jedoch nicht ausschließlich darauf. Mehr und mehr treten die Fragen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation als solche hervor.

---

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chem. 55 (1906), 246; 78 (1911), 271; Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 118 (1920), 85. Weitere Waldensche Arbeiten werden später angeführt.

[2]) Worauf kürzlich (in der hier zuletzt zitierten Arbeit) Walden selbst aufmerksam gemacht hat.

[3]) R. Lorenz, Elektrolyse der geschmolzenen Salze. Bd. III (Halle a.S. 1906). „Ionentheorie", S. 289. Vgl. auch R. Lorenz, „Über den gegenwärtigen Stand der Frage der elektrolytischen Dissoziation geschmolzener Salze" in Nernst-Festschrift der deutschen Bunsengesellschaft (Halle a. S.) S. 266.

[4]) P. Walden, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 113 (1920) 113.

Die Grenzwerte des molaren Leitvermögens, aus denen die Ionenbeweglichkeitszahlen folgen, müssen an den starken Elektrolyten gewonnen werden. Die Ermittlung dieser Grenzwerte bildete ein Problem für sich. Das Gesetz der Additivität des Leitvermögens von Kohlrausch erfüllt sich im Lichte der Theorie vollständiger Dissoziation der starken Elektrolyte mit einem neuen Inhalt von starker Anschaulichkeit.[1]) An die Stelle von Dissoziationsgraden treten im elektrostatischen Felde veränderliche Ionenbeweglichkeiten, deren Größe eine Funktion der Konzentration ist. Es zeigt sich die Notwendigkeit einer Unterscheidung zwischen der klassischen Form der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, wie sie im Gebiete der schwachen Elektrolyte zum Ausdruck gekommen ist und der neuzeitlichen, die sich vorläufig im wesentlichen auf die starken Elektrolyte beziehen wird. In diesem Sinne sind bereits Milner[2]), Paul Hertz[3]) und Niels Bjerrum[4]) vorgegangen. Die Theorie von Paul Hertz bezieht sich auf die Ionenbeweglichkeiten und ihre Prüfbarkeit wird sehr wesentlich durch die Gleichungen, welche M. von Laue[5]) über die Wanderung von Unstetigkeiten in elektrolytischen Lösungen entwickelt hat, und die sich daran anknüpfenden Versuche befördert. Schließlich verknüpft sich das ganze Gebiet zunächst an den Radien der Ionen der Alkalimetalle mit der Elektronik der Atomstruktur, und es werden ohne Zweifel gerade innerhalb dieser Zusammenhänge eine Fülle von neuen Gesichtspunkten zutage treten, die uns vielleicht eher als wir es erwarten müssen, in das Gebiet der chemischen Verwandtschaftslehre führen.

Die sichtbare Bewegung feinster schwebender Teilchen.

Es ist oben bereits darauf hingewiesen worden, daß die unter dem Ultramikroskop sichtbare Bewegung feinster Teilchen, wie sie in den kolloiden Lösungen vorliegen, den Eindruck erweckt, als habe man die von der kinetischen Gastheorie angenommene Molekularbewegung hier wahrnehmbar vor den Augen. Eine einfache Überschlagsrechnung lehrt jedoch die völlige Unmöglichkeit, jene

---

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920) 55.
[2]) Milner, Phil. Mag. [6] 23 (1912) 551; 25 (1913) 743.
[3]) P. Hertz, Ann. d. Physik [4] 37 (1912) 1.
[4]) N. Bjerum, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 109 (1920) 275.
[5]) M. von Laue, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920) 209.

Bewegung an einem solchen Teilchen zu sehen, welche ihm entsprechend dem Satze vom Wärmegleichgewicht zukommt. Diese ist viel zu schnell, und ebenso sind die Weglängen viel zu klein. Das „kinetische Feld", das man, etwa ein Gold- oder Silberhydrosol unter dem Ultramikroskop betrachtend, vor sich hat, ist also nicht in diesem Sinne eine sichtbar gewordene Molekularbewegung. Wohl aber stellt es einen sichtbaren Ausdruck von ihr in Gestalt einer Folgeerscheinung dar, die man früher in der kinetischen Theorie unbeachtet gelassen hatte. Sichtbar ist die Verschiebungsbewegung der Teilchen. Versucht man die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens etwa dadurch zu ermitteln, daß man so getreu als möglich seine Bahn verfolgt, so ergeben die erhaltenen Schätzungswerte bei einer Größenordnung des Teilchens von $1\,\mu$ eine Geschwindigkeit, die etwa 100000mal so langsam ist, als sie nach der kinetischen Theorie dem Teilchen zukommt. In Wahrheit sind die Richtungsänderungen in der Bahn der Teilchen so häufig und so rasch wechselnd, daß es unmöglich ist, ihnen zu folgen. Die „beobachtete" Bahn erscheint sehr viel einfacher und gerader als sie in Wirklichkeit gewesen ist. Die Theorie der Verschiebungen verzichtet daher grundsätzlich auf die Einführung der wahren Geschwindigkeit der Teilchen oder deren außerordentlich verwickelten wahren Bahnen. An ihre Stelle tritt die gerade Verbindungslinie derjenigen Orte, an denen sich ein Teilchen zu gegebenen Zeiten im Raume befindet. Diese gerade Strecke heißt die Verschiebung des Teilchens, von ihr läßt sich zeigen, daß sie im Mittel in der Zeiteinheit um so größer ist, je lebhafter die Molekularbewegung des Mediums ist, in welchem das Teilchen schwebt. Somit ist die Verschiebungsgeschwindigkeit ein Ausdruck der Molekularbewegung. Sie gehorcht weiter denselben Gesetzen wie diese, beispielsweise dem Unregelmäßigkeitsgesetz. Je nachdem ein Teilchen in der Zeiteinheit einer größeren oder kleineren Verschiebung sich überhaupt fähig erweist, spricht man von der „Verschieblichkeit" oder der „Beweglichkeit" desselben. Durch diese Größe ist die Lebhaftigkeit jener „sichtbaren Molekularbewegung", welche die Teilchen vollführen, gekennzeichnet.

Bezeichnet Δx die Verschiebung eines Teilchens, $\Delta^2 x$ das hierzu gehörige mittlere Verschiebungsquadrat in derselben Richtung und t die Zeit, so ist

$$\frac{\Delta^2 x}{t}$$

der Ausdruck für die Lebhaftigkeit der Molekularbewegung, die in den Verschiebungen zum Ausdruck kommt. Die Theorie ergibt für diese Größe

$$\frac{\Delta^2 x}{t} = 2kT\omega.$$

Darin ist k die Boltzmannsche Konstante ($S = k \ln \mathfrak{W}$), T die absolute Temperatur und ω die durch die Kraft Eins erzeugte Geschwindigkeit. Bei Gültigkeit der Gasgesetze ist

$$k = \frac{R}{N_0},$$

worin R die Gaskonstante und N_0 die Dalton-Avogadrosche Zahl der Molekeln im Mol. ist. Also wird

$$\frac{\Delta^2 x}{t} = 2\frac{RT}{N_0}\omega.$$

Dies kann auch geschrieben werden:

$$\frac{\Delta^2 x}{t} = 2\frac{RT}{N_0}\frac{1}{f},$$

worin f der reziproke Wert von ω, den Reibungswiderstand bedeutet. Diese beiden soeben angeführten Formeln sind ganz allgemein gültig, sie hängen in keiner Weise von einer besonderen Annahme über die Art der Bewegung der schwebenden Teilchen in dem umgebenden Medium ab. Setzt man aber voraus, daß diese Bewegung der Formel von Stokes

$$K = 6\pi\eta\varrho U$$

gehorcht, so erhält man für die Lebhaftigkeit der Verschiebungsbewegung den unter diesen besonderen Voraussetzungen gültigen Ausdruck

$$\frac{\Delta^2 x}{t} = \frac{RT}{N_0}\frac{1}{3\pi\eta\varrho}.$$

Hierbei ist

$$\frac{U}{K} = \omega = \frac{1}{f} = \frac{1}{6\pi\eta\varrho}.$$

In diesen Gleichungen bedeutet K die Kraft, welche auf ein Teilchen wirkt, U die Beweglichkeit, welche es dadurch erlangt. Der Radius des (kugelförmig gedachten) Teilchens ist ϱ und η ist der Koeffizient der inneren Reibung des Lösungsmittels.

Mit der fortschreitenden Verschiebungsbewegung ist eine Drehbewegung (Rotation) der Teilchen in regelmäßiger Verknüpfung. Ihre Lebhaftigkeit ist[1]):

$$\frac{\Delta^2 x}{t} = \frac{RT}{N_0} \frac{1}{4\pi\eta\varrho^3}.$$

Der Diffusionskoeffizient[1]) ergibt sich ganz allgemein[2]) zu

$$D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2 x}{t}$$

und unter Anwendung der Formel von Stokes zu

$$D = \frac{RT}{N_0} \frac{1}{6\pi\eta\varrho}.$$

In allen diesen Formeln ist

$$\frac{RT}{N_0} = kT = \frac{2}{3} W,$$

worin W die mittlere molekulare Energie ist.[3])

Auch die Teilchenverteilung im Höhengleichgewicht (Sedimentationsgleichgewicht) läßt sich berechnen[4]), sie ist:

$$\frac{RT}{N_0} \ln \frac{n_0}{n} = \varphi (d - \delta) g h.$$

Hierin ist R die Gaskonstante, T die abs. Temperatur, N_0 die Dalton-Avogadrosche Zahl der Molekeln im Mol, n_0 die Zahl der Teilchen in der Volumeinheit in der Bodenschicht, n die Zahl der Teilchen in der Volumeinheit in der Höhe h, φ das Volum eines Teilchens, d das spez. Gewicht der dispersen Phase (schwebende Teilchen), δ das spez. Gewicht des Lösungsmittels und g die Beschleunigung der Schwere.

Die Fallgeschwindigkeit der Teilchen ist[5]):

$$\gamma = \varphi \frac{(d - \delta) g}{f}.$$

γ = Fallgeschwindigkeit, φ, d, δ, g wie oben, f = Reibung wie oben S. 8.

[1]) Einstein, Zitat vgl. auf S. 3 u. 4.

[2]) Einige weitere für Diffusionsuntersuchungen sehr brauchbare Formeln hat Arne Westgren (Untersuchungen über die Brownsche Bewegung usw., Upsala 1915) abgeleitet.

[3]) Die Lebhaftigkeit der Verschiebungsbewegung, die Diffusionsgeschwindigkeit schwebender Teilchen usw. ist also wirklich wie oben (S. 7) dargelegt, der molekularen Energie (d. h. also der Molekularbewegung) proportional.

[4]) Perrin, Die Atome, dtsch. von Lottermoser. 2. Aufl. Dresden und Leipzig 1920. S. 82.

[5]) Arne Westgren, Zitate siehe oben.

Alle diese Formeln sind an groben, feinen und feinsten Teilchen in einer großen Zahl von ausgezeichneten Experimentaluntersuchungen von einer Reihe von Forschern[1]) sorgfältigst geprüft worden und haben diesen Prüfungen Stand gehalten. Die Lehre von der kinetischen Verschiebungsbewegung ist daher heute sicherlich fast ebensogut theoretisch und experimentell begründet, wie die ursprüngliche molekularkinetische Theorie, von der sie durch Ableitung herstammt.

Molekeln, Atome und Ionen.

Nicht der außerordentliche Erfolg allein, welcher die Verknüpfung der Formel von Stokes mit den Erscheinungen der Molekularkinetik auf dem Gebiete der feineren und feinsten Schwebeteilchen erzielt hat, legte es nahe, zu versuchen, Molekeln und elektrolytische Ionen in ihren Lösungen nach den gleichen Grundsätzen zu behandeln, vielmehr liegt diesem Vorgehen ein besonderer Gedanke zugrunde. Ohne diesen würde es sich lediglich um den Versuch einer Extrapolation handeln: die Formel von Stokes, welche ihre Gültigkeit bis zu den feinsten Teilchen erwiesen hat, wird bis zum Grenzfalle der Gleichheit von schwebendem Teilchen mit den Molekeln des Lösungsmittels angewendet. Mit ihm gewinnt man ein anderes Bild. Für die Verschiebungsbewegung selbst gibt es keine Grenze. Auch in einem homogenen kinetischen Feld (Gas oder Flüssigkeit) könnte man eine einzelne Molekel „als Teilchen" ins Auge fassen und ihre „Verschiebungen" betrachten. Auch die Molekularbewegung muß von einer Ver-

[1]) Vgl. The Svedberg, Zeitschr. f. Elektrochemie 12 (1906), 853 u. 909. Studien zur Lehre von den kolloidalen Lösungen. Upsala 1907; Zeitschr. f. physikal. Chem. 67 (1909), 105. Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912. J. Perrin, Ann. de Chim. et de Phys. [8] 18 (1909), 1; deutsch in: Kolloidchemische Beihefte 1 (1910), 221, von J. Donau, auch einzeln unter dem Titel: „Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle". Dresden 1910; „Die Atome" siehe oben S. 9. Seddig, Zeitschr. anorg. Chem. 73 (1912), 360. Arne Westgren, Untersuchungen über die Brownsche Bewegung, besonders als Mittel zur Bestimmung der Avogadroschen Konstante. Upsala 1915. Weitere Literaturangaben siehe R. Zsigmondy, Lehrbuch der Kolloidchemie, vgl. oben S. 2. Werner Mecklenburg, Die experimentelle Grundlegung der Atomistik. Jena 1910. G. L. de Haas-Lorentz, vgl. oben S. 2 u. a. m. Rauchteilchen vgl. Rich. Lorenz u. W. Eitel, Zeitschr. physikal. Chem. 87 (1914), 293; 87 (1914), 434; Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 87 (1918), 357.

schiebungsbewegung begleitet sein, es muß eine molekulare Verschiebungsbewegung geben. Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so erscheint der Versuch, Molekeln und Ionen unter den Gesichtspunkten der Verschiebungsgleichungen schwebender Teilchen zu behandeln, als eine Prüfung der Frage, wie weit das Problem der molekularen Verschiebungsbewegung durch die bisherigen Formen der Theorie der Verschiebungsbewegung gelöst ist. Andauerndes Bemühen in dieser Richtung wird dazu führen, diese Frage zu lösen. Die erste Annäherung besteht also in der Anwendung der Formel von Stokes. Für einwertige Ionen ist

$$U = \frac{K}{x\,6\,\pi\,\eta\,\varrho\,N_0}.$$

Hierin ist U die Ionenbeweglichkeit in cm/sec im Gefälle von 1 Volt/cm. Es ist

$$u = UF,$$

worin u die Ionenbeweglichkeit in Leitfähigkeitsmaß nach Kohlrausch und F die Konstante des Faradayschen Gesetzes bedeutet. K, die Kraft, muß in Dynen ausgedrückt werden. Setzt man[1]) den Reibungskoeffizient (η) bei 18° für Wasser (unendlich verdünnte Lösung) nach Thorpe und Rodger (1894) interpoliert zu $1055 \cdot 10^{-5}$ Dynen pro cm und für $N_0 = 6{,}2 \cdot 10^{23}$, so ergibt sich[2]):

$$u_{18} = \frac{1}{\varrho}\,\frac{10^8 \cdot 9654 \cdot 96540}{6{,}2 \cdot 10^{23} \cdot 6 \cdot 3{,}14 \cdot 1055 \cdot 10^{-5}}$$

mithin

$$\varrho = \frac{1}{u_{18}} \cdot 75{,}62 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

In der Tat wird nach dieser Formel die Größenordnung der Atomradien aus den Ionenbeweglichkeiten erhalten.[3]) Für $Na^{\cdot}$ mit der Beweglichkeit 67,5 ergibt sich beispielsweise $\varrho = 1{,}12 \cdot 10^{-8}$ cm.

[1]) Rich. Lorenz in der S. 4 angeführten Arbeit.

[2]) Der Wert von N_0 wird jetzt vielfach etwas kleiner angenommen. Vgl. Nernst, Theoret. Chem. 8./10. Aufl. Stuttgart 1921. S. 509.

[3]) Dieser Vergleich wurde an Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, Cl, Br, J von R. Lorenz (Zitat siehe S. 4) durchgeführt. Hierbei wurde zur Berechnung der Atomdurchmesser aus dem Atomvolum eine von Reinganum angegebene Formel benutzt. Da dieselbe von dieser Arbeit aus bereits öfters in die Literatur übergegangen ist, so möge hier erwähnt werden, daß sie nichts anderes ist als die S. 38 erwähnte Raumerfüllungsformel nach van der Waals und nicht identisch ist mit der ebendaselbst wirklich nach

Für 25° ergibt sich auf dieselbe Weise:

$$\varrho = \frac{1}{u_{25}} 89{,}54 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Stellt man sich die Ionen als Kugeln vor (was gemäß der Formel von Stokes notwendig ist), so kann man natürlich anstatt Ionenradien Ionenvolume berechnen. Das Volum eines einzelnen Ions vom Radius ϱ ist

$$\varphi = \frac{4}{3} \pi \varrho^3 .$$

Das „Ionenmolvolum" Φ ist die Summe aller Einzelionenvolume im Mol. Es ist

$$\Phi = \Sigma(\varphi) = \frac{4}{3} \pi \varrho^3 N_0 ,$$

worin N_0 die Dalton-Avogadrosche Zahl der Molekeln im Mol ist. Für 25° ergibt sich auf diese Weise unter Berücksichtigung obiger Formel nach Stokes

$$\Phi = \frac{(123{,}1)^3}{u_{25}^3} .$$

Nach dieser Formel lassen sich aus den Ionenbeweglichkeiten Ionenvolume (Ionenmolvolume) berechnen. Diese sind dann mit den Molvolumen vergleichbar.[1])

Lediglich zur Veranschaulichung seien einige Beispiele angeführt[2]):

		u	Φ cm³	V cm³	Bezugstemperatur für V
Methylammonium	$H_6CN^{\cdot}$	61,2	8,12	50,1	Siedepunkt
Diäthylammonium	$H_{12}C_4N^{\cdot}$	38,4	32,94	114,7	„
Coniinium	$H_{18}C_8N^{\cdot}$	29,7	71,20	127,3	abs. Nullpunkt

Reinganum abgeleiteten. Es führt nämlich $2\varrho = 0{,}882 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{V}$, kombiniert mit $\Phi = \frac{4}{3} \pi \varrho^3 N_0$ direkt auf $\frac{\Phi}{V_0} = 0{,}23$, was der van der Waalssche Wert ist.

[1]) In dieser Form wurde dieser Vergleich zuerst von R. Lorenz und J. Posen, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 265 durchgeführt. Die späteren Arbeiten werden jeweils besonders angeführt werden. Eine allgemeine Übersicht vgl. R. Lorenz, Zeitschr. f. Elektrochemie 26 (1920), 221.

[2]) Eine ausführlichere Zusammenstellung befindet sich auf S. 16 u. fgde.

Schon diese kleine Tabelle lehrt die ganz allgemeine Regelmäßigkeit, welche bei diesem Vergleich in der weitaus überwiegenden Zahl der Fälle gefunden wird, es ist nämlich

$$\Phi < V .$$

Dies würde bei Methylammonium und Diäthylammonium auch der Fall sein, wenn das Volum V dieser Stoffe (aus der Dichte) nicht auf den Siedepunkt bezogen, sondern auf den abs. Nullpunkt umgerechnet worden wäre.

Es taucht hier nun folgende Frage auf: Man denke sich einen Kristall Kochsalz oder Methylammoniumchlorid in Wasser oder ein Stück Silber unter Benutzung von Säure gelöst, so daß $Ag^{\cdot}$-Ionen gebildet wurden, so werden diese Stoffe in der Lösung in ihre Teilchen (Ionen) zersplittert sein. Wir messen den Radius und das Volum jedes Teilchens mittels der Ionenbeweglichkeit und summieren über alle Teilchenvolume. Werden wir hieraus das Molvolum des Salzes[1]) erhalten oder das Atomvolum des Silbers? und wenn nicht, warum nicht? Dies ist der Gegenstand mit dem wir uns zu beschäftigen haben.

Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit.

Es ist die Frage zu erörtern, ob etwa das aus der Ionenbeweglichkeit berechnete Ionenvolum (Φ) im wesentlichen „der von den Molekeln, im Sinne der kinetischen Gastheorie eingenommene Raum" sein könnte?

Dieser Raum müßte etwas kleiner sein, als das Molvolum des zu Ionen aufgelösten Stoffes. Die Auflösung, seine Zerteilung im Lösungsmittel würde so aufzufassen sein, daß der nicht von den Molekeln eingenommene Raumanteil[2]), der bei diesem Vorgange verloren geht, in Fortfall kommt. Auf keinen Fall wird, das läßt sich schon gleich sagen, eine solche Vorstellung die Theorie des Ionenvolums vollständig darstellen können[3]), auch nicht den Unterschied von Ionenvolum und Molvolum, denn verschiedene andere Einflüsse können sich hierbei weiter volumbestimmend geltend

[1]) In obiger Tabelle ist diese Zusammenstellung nur für den Ammoniumanteil des Salzes (Kation) durchgeführt. Auch V bezieht sich nur auf diesen.

[2]) Der freie in den Körpern vorhandene Raum, das „Kovolum" nach J. Traube; „Der Raum der Atome". (Ahrens, Samml. ch. u. ch.-t. Vorträge. Stuttgart 1899.) Boltzmann-Festschrift. Leipzig 1903. S. 430.

[3]) Es ist aus diesem Grunde oben „im wesentlichen" gesagt.

machen: Einfluß der elektrischen Ladung auf das Volum des Ions, Hydratation[1]) der Ionen u. a. Ferner ist zu berücksichtigen, daß der Vergleich sich vielfach nicht auf fertige Stoffe (Salze, z. B. Methylammoniumchlorid), sondern nur auf „Ionenkörper" (Methylammonium), denen wir eine hypothetische Existenz beilegen, bezieht, deren Volum nicht direkt bestimmbar, sondern nur rechnerisch ermittelt ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß alle diese Bedenken kein Hindernis sind für die allgemeine Richtigkeit des Satzes, daß das Ionenvolum im wesentlichen den von den Molekeln eingenommenen Raum darstellt, jenen Raum der beispielsweise in der Gleichung von van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

in der Volumkorrektur b zum Ausdruck gebracht ist. Weiter hat die Erfahrung gelehrt, daß der Vergleich zwischen Ionenvolum und Molvolum am einfachsten dadurch bewerkstelligt wird, daß man den Bruch

$$\frac{\Phi}{V} = \psi$$

bildet und betrachtet. Für diesen ist der Name „Raumerfüllung" oder „Raumerfüllungszahl" gewählt worden. Beispielsweise ergeben die nachstehenden Ionen folgende Raumerfüllungszahlen[2]):

		ψ
Dimethylammonium . . .	$H_8C_2N^{\cdot}$	0,26
Allylammonium	$H_8C_3N^{\cdot}$	0,39
Anilinium	$H_8C_6N^{\cdot}$	0,37
Diäthylammonium	$H_{12}C_4N^{\cdot}$	0,41
Benzylammonium	$H_{10}C_7N^{\cdot}$	0,41
Äthylanilinium	$H_{12}C_8N^{\cdot}$	0,53
Diisoamylammonium . . .	$H_{24}C_{10}N^{\cdot}$	0,63
Ameisensäureion	$HCOO'$	0,46
Essigsäureion	$CH_3 \cdot COO'$	0,55
Propionsäureion	C_2H_5COO'	0,67
Buttersäureion	C_3H_7COO'	0,68
Capronsäureion	$C_5H_{11}COO$	0,65

[1]) Diese würde freilich die Unterschiede von Φ und V verkleinern und nicht vergrößern.

[2]) Diese beziehen sich für V auf den abs. Nullpunkt.

Diese Raumerfüllungszahlen stehen völlig im Einklang mit den Ergebnissen der Theorie der Zustandsgleichungen.[1]) Diese sind nämlich nicht eindeutig, sondern bewegen sich innerhalb gewisser Grenzen. Die „Theorie" fordert für V, bezogen auf den abs. Nullpunkt:

$$0{,}25 < \psi < 0{,}74\,,$$

was, wie ersichtlich, mit obiger Tabelle in gutem Einklang steht.

Die theoretische Kenntnis dieser Grenzen gestattet uns, den umgekehrten Weg einzuschlagen, um mittels desselben die Ionenbeweglichkeit aus dem Molvolum vorauszuberechnen.

Setzt man in der Gleichung[2])

$$u_{25} = \frac{123{,}1}{\sqrt[3]{\Phi}}$$

entsprechend den Grenzen

$$\Phi_1 = 0{,}25\ V_0$$

und

$$\Phi_2 = 0{,}74\ V_0\,,$$

so erhält man zwei Grenzfälle für die Ionenbeweglichkeit, nämlich:

$$u_1 = \frac{123{,}1}{\sqrt[3]{0{,}25\ V_0}} = \frac{195{,}2}{\sqrt[3]{V_0}}$$

und

$$u_2 = \frac{123{,}1}{\sqrt[3]{0{,}75\ V_0}} = \frac{136{,}0}{\sqrt[3]{V_0}}\,.$$

Dies sind die beiden Gleichungen, nach denen sich die Ionenbeweglichkeiten mittels der Raumerfüllung der Stoffe voraus berechnen lassen. Die Beweglichkeiten werden dabei zwischen die Grenzen u_1 und u_2 eingeschlossen. Die experimentell gefundene Ionenbeweglichkeit u muß dann zwischen diesen beiden Grenzen liegen, so daß

$$u_1 > u > u_2$$

ist.

Dies trifft in der Tat in einer ganz außerordentlich überwiegenden Mehrzahl aller Fälle ein. Beispielsweise lagen bei einer Unter-

[1]) Siehe hierüber S. 48.
[2]) Siehe S. 12.

suchungsreihe von 122 organischen Ionen 95, d. h. 78% innerhalb der Grenzen. Hiervon machte aber eine ganze Gruppe (nämlich die Anionen zweibasischer Säuren) eine Ausnahme. Sieht man von diesen ab, so lagen bei jener Untersuchungsreihe von 108 Ionen 99, d. h. 92% innerhalb der Grenzen. Eine Anzahl derartiger Übereinstimmungen ist in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.[1])

Ion	Gewicht	Zahl der Atome	V*)	u_1	u	u_2
Einwertige Kationen.						
Äthylammonium	46	11	71,2	53,0	49,7	36,6
β-Bromäthylammonium	125	11	93,5	48,1	41,7	33,5
Propylammonium	60	14	91,2	48,6	42,6	33,8
Isopropylammonium	60	14	91,5	48,6	42,5	33,8
Allylammonium	58	12	84,0	49,8	44,1	34,7
Isobutylammonium	74	17	111,8	45,3	38,5	31,6
Methyläthylkarbinammonium	74	17	119,9	44,2	38,4	30,8
Trimethylkarbinammonium	74	17	117,5	44,5	38,9	31,0
Diäthylammonium	74	17	114,7	44,9	38,4	31,2
Jodmethyltrimethylammonium	200	17	*102,7	41,8	39,5	29,1
Isoamylammonium	88	20	132,5	42,9	36,0	29,7
Piperidinium	86	18	114,5	44,9	38,0	31,2
Methyldiäthylammonium	88	20	139,6	42,0	38,0	29,3
β-Chloräthyltrimethylammonium	123	20	*108,3	41,0	39,6	28,5
β-Bromäthyltrimethylammonium	167	20	*112,0	40,5	38,9	28,2
Dipropylammonium	102	23	156,8	40,4	32,3	28,2
Triäthylammonium	102	23	158,0	40,3	34,6	28,1
Trimethylpropylammonium	102	23	*112,6	40,5	38,4	28,2
Benzylammonium	108	18	147,8	41,2	36,3	28,6
Trimethylisobutylammonium	116	26	*129,3	38,7	36,0	27,0
Jodmethyltriäthylammonium	242	26	*151,5	36,6	32,7	25,5
α-Picolinäthylium	122	21	(159,3)	(40,2)	37,3	(28,1)
Coniin	128	27	*127,3	38,8	29,7	27,1
Diisobutylammonium	130	29	199,0	37,3	28,6	26,0
Trimethylisoamylammonium	130	29	*146,0	37,2	32,5	25,9
Tetraäthylammonium	130	29	*131,8	38,4	34,2	26,7
Tripropylammonium	144	32	*159,6	35,2	27,8	25,1
Triäthylpropylammonium	144	32	*149,2	36,9	31,7	25,7

[1]) Betreffend die Art und Weise, wie bei organischen Ionen V_0 berechnet wird, muß auf die folgenden Abschnitte, insbesondere auf S. 78 u. 83, verwiesen werden.

(Fortsetzung.)

Ion	Gewicht	Zahl der Atome	V *)	u_1	u	u_2
Menthylammonium	156	33	221,4	36,0	28,2	25,1
Diisoamylammonium	158	35	*172,6	35,1	25,7	24,4
Triäthylisobutylammonium	158	35	*166,6	35,5	30,9	24,8
Triäthylisoamylammonium	172	38	*183,0	34,3	27,9	24,2
Morphin	286	41	*213,2	32,7	24,3	22,8
Morphinmethylium	300	44	*(230,6)	(31,9)	25,3	(22,2)
Kodein	300	44	*225,7	32,1	24,7	22,3
Pyridin	80	12	95,1	47,7	46,8	33,3
Anilin	94	15	*90,3	43,5	38,1	30,3
α-Pikolin	94	15	116,3	44,7	41,6	31,1
Dimethylpyridin	108	18	130,1	43,1	38,9	30,0
Äthylpyridin	108	18	126,3	43,5	39,1	30,2
Methylanilin	108	18	126,0	43,5	37,1	30,2
o-Toluidin	108	18	135,5	42,5	35,5	29,6
m-Toluidin	108	18	135,5	42,5	34,8	29,6
p-Toluidin	108	18	*104,2	41,4	35,0	28,8
asymm. m-Xylidin	122	21	152,4	40,8	31,8	28,5
Äthylanilin	122	21	145,7	41,4	32,3	28,9
Dimethylanilin	122	21	*125,2	39,0	35,8	27,2
Kollidin	122	21	144,6	41,6	36,8	29,0
Isochinolin	130	18	*118,4	39,8	37,4	27,7
Chinolin	130	18	145,6	41,4	37,3	28,9
Methyläthylanilin	136	24	*141,9	37,4	32,2	26,1
Lepidin	144	21	*130,8	38,5	33,6	26,8
Diäthylanilin	150	27	181,5	38,5	30,4	26,8
Hydroxylamin	34	6	*23,1	68,6	52,0	47,8
Einwertige Anionen.						
Anion der Ameisensäure	45	4	35,7	66,3	54,3	46,2
Essigsäure	59	7	*50,3	52,9	40,7	36,9
Monochloressigsäure	94	7	66,9	53,7	39,6	37,5
Dichloressigsäure	128	7	87,8	49,6	37,6	34,6
Trichloressigsäure	163	7	*92,8	43,1	34,7	30,0
Bromessigsäure	138	7	71,9	52,5	38,2	36,6
Thiacetsäure	75	7	69,4	53,1	45,3	36,9
Propionsäure	73	10	81,1	50,4	36,4	35,1
β-Jodpropionsäure	199	10	113,1	45,1	32,7	31,4
Akrylsäure	71	8	*61,2	49,5	36,9	34,5
Glykolsäure	75	10	59,8	55,8	39,9	38,9
Milchsäure	89	11	*(69,2)	(47,6)	34,9	(33,1)
Trichlormilchsäure	193	11	*(121,1)	(39,5)	30,1	(27,5)
Buttersäure	87	13	102,6	46,7	32,5	32,4

(Fortsetzung.)

Ion	Gewicht	Zahl der Atome	V *)	u_1	u	u_2
Isobuttersäure	87	13	101,6	46,5	32,7	32,3
α-Krotonsäure	85	11	*81,0	45,1	33,9	31,4
β-Krotonsäure	85	11	*75,8	46,2	34,1	32,2
α-Chlorisokrotonsäure	120	11	*88,9	43,8	33,8	30,5
β-Chlorkrotonsäure	120	11	*94,1	42,9	33,8	29,9
Tiglinsäure	99	14	*99,1	42,2	32,4	29,4
Brenzschleimsäure	111	11	89,4	48,8	35,5	34,0
Kapronsäure	115	19	*115,0	40,1	29,1	28,2
Hydrosorbinsäure	113	17	124,5	43,7	30,5	30,4
Pikrinsäure	228	18	*120,6	39,7	33,4	27,6
Benzoesäure	121	14	*85,8	42,2	33,2	29,4
o-Chlorbenzoesäure	156	14	*98,9	42,2	32,7	29,4
m-Brombenzoesäure	200	14	*119,4	39,8	32,6	27,6
o-Amidobenzoesäure	136	16	*84,2	44,5	(32,6)	31,0
o-Nitrobenzoesäure	166	16	*100,0	42,0	32,6	29,3
Salicylsäure	137	15	*89,0	43,8	34,2	30,5
o-Toluylsäure	135	17	*118,8	39,9	32,7	27,6
Anissäure	151	18	*103,3	41,6	30,4	29,0
Mandelsäure	151	18	*104,4	41,4	30,1	28,9
Zimtsäure	147	18	*111,4	40,6	29,0	28,3
Zweiwertige Kationen.						
Äthylendiammonium	62	14	82,7	50,1	40,0	34,9
Trimethylendiammonium	76	17	101,1	46,6	37,5	32,4
β-Chlortrimethylendiammonium	110	17	118,4	44,3	33,8	30,9
Tetramethylendiammonium	90	20	123,1	43,9	34,7	30,5
Pentamethylendiammonium	104	23	143,3	41,6	32,6	29,0
β-Methyltetramethylendiammon.	104	23	143,3	41,6	32,6	29,0

*) Die mit * bezeichneten sind das Nullpunktsvolum V_0, diejenigen ohne Bezeichnung beziehen sich auf den Siedepunkt (V_s).

Rückblick und Ausblick.

Somit ist es gelungen, einen Zusammenhang zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit elektrolytischer Ionen mit der Raumerfüllung der Materie festzustellen, durch welchen es zum ersten Male möglich war, Ionenbeweglichkeiten (wenigstens innerhalb zweier Grenzwerte) vorauszuberechnen. Hierdurch werden zwei Gebiete miteinander verknüpft, von denen man

bisher nicht wußte, daß sie zusammengehören, nämlich die Abweichungen von den Gesetzen idealer Gase und das Leitvermögen. Die genaue Durchführung der Erforschung dieses Zusammenhanges wird in mannigfacher Hinsicht wertvoll sein. Es ergibt sich, daß der allgemeine Zusammenhang (im Mittel aus größeren Beobachtungsreihen) im großen und ganzen unabhängig von der Natur und der Konstitution der Ionen ist, während im einzelnen oder in Gruppen zusammengehöriger Ionen bestimmte Regelmäßigkeiten bezüglich der Raumerfüllungszahlen, also der Lage der Ionenbeweglichkeit zwischen den beiden Grenzen unverkennbar hervortreten. Wenn es erst gelingen wird, Ionenbeweglichkeiten mit völligster Zuverlässigkeit zu bestimmen, so wird der hier erörterte Zusammenhang ein Kriterium für die Konstitution der Ionen bilden. Ferner wird die Erforschung dieses Gegenstandes dazu führen, die Anwendungsfähigkeit der Formel von Stokes auf Molekeln, Atome und Ionen zu ermitteln, ihre Verbesserung zu ermöglichen und damit im Zusammenhange die Theorie der molekularen Verschiebungsbewegungen (siehe S. 11) hervorzubringen. Rückwärts gestatten diese Zusammenhänge eine wichtige Kritik der Zustandsgleichungen und deren theoretischer Grundlagen. Da es sich bei der Ionenbeweglichkeit um unmittelbare mechanische Wirkungen räumlicher Gebilde handelt, so führen schließlich solche Forschungen schnurstracks in die Atomistik und Elektronik der chemischen Konstitution hinein. Eine Reihe dieser hier angedeuteten Folgerungen sind bereits in lebhaftester wissenschaftlicher Entwicklung begriffen.

Erstes Buch.

Übereinstimmende Zustände.

Reduzierte Zustandsgrößen.

Um mit Raumerfüllungszahlen rechnen und diese bei verschiedenen Stoffen miteinander vergleichen zu können, müssen sie auf vergleichbare, also auf übereinstimmende Zustände bezogen werden. In der Raumerfüllungszahl

$$\psi = \frac{\Phi}{V}$$

ist der Eigenraum der Molekeln Φ und das Volum V der Stoffe enthalten. Meist ist es nicht möglich oder doch sehr umständlich, die Raumerfüllungszahl für irgendeinen ganz willkürlich und beliebig gewählten Zustand anzugeben; für übereinstimmende Zustände ist dies hingegen außerordentlich einfach. Auf übereinstimmende Zustände bezogene Raumerfüllungszahlen lassen sich daher leicht miteinander vergleichen. Welche übereinstimmenden Zustände hierfür gewählt werden, ist an sich gleichgültig, da sie sich sehr leicht aufeinander umrechnen lassen. Übereinstimmende Zustände verschiedener Stoffe in strengem Sinne sind solche, bei denen die als Bruchteile der kritischen, gezählten Zustandsgrößen gleiche Werte haben („reduzierte Zustandsgrößen, reduzierte Drucke, Volume, Temperaturen"). Die Temperaturen sind hierbei in absoluter Zählung zu rechnen. Die Aussage, daß, wenn für zwei oder mehrere Stoffe eine reduzierte Zustandsgröße den gleichen Wert hat, auch alle übrigen den gleichen Wert haben, ist Gegenstand des Theorems der übereinstimmenden Zustände.[1]) Ob das Theorem völlig

[1]) Über übereinstimmende Zustände und das Theorem derselben vgl. z. B. Nernst, Theoret. Chem. 8./10. Aufl. S. 236 u. fgde.

streng gültig ist, dies steht wohl noch nicht fest, jedoch läßt sich zeigen, wie sich, wenn es zutrifft, die Raumerfüllungszahlen verhalten müssen. Wird von der Theorie der Zustandsgleichung angenommen, daß die Raumerfüllung in einem übereinstimmenden Zustande, beispielsweise im kritischen, für alle Stoffe gleich ist, wie dies tatsächlich meist vorausgesetzt wird, so müssen auch die übrigen übereinstimmenden Zustände durch gleiche Raumerfüllungszahlen charakterisiert sein. Ist das Theorem nur in erster Annäherung gültig, so werden die übereinstimmenden Zustände annäherungsweise die gleichen Raumerfüllungszahlen besitzen.[1]) Hierbei ist vorausgesetzt, daß der von den Molekeln eingenommene Raum in erster Näherung von den Zustandsvariablen unabhängig ist.

Nun zeigt die Erfahrung, daß jedenfalls das Theorem mit sehr großer Annäherung gültig ist, mithin dürfen wir von diesem Standpunkt aus annähernd gleiche Raumerfüllungszahlen für die (angenäherten) übereinstimmenden Zustände erwarten. Für die Ermittelung dieser Raumerfüllungszahlen ist es zweckmäßiger, nicht vom Theorem, sondern von den empirischen Regelmäßigkeiten auf diesem Gebiete auszugehen, die sehr zahlreich sind und insbesondere in letzter Zeit[2]) vielfache weitere Bearbeitung erfahren haben.

---

[1]) Zwei Stoffe I u. II sind in übereinstimmenden Zuständen, wenn

$$\frac{T_{\mathrm{I}}}{T_{k\mathrm{I}}} = \frac{T_{\mathrm{II}}}{T_{k\mathrm{II}}} \quad \text{und} \quad \frac{V_{\mathrm{I}}}{V_{k\mathrm{I}}} = \frac{V_{\mathrm{II}}}{V_{k\mathrm{II}}} \quad \text{und} \quad \frac{p_{\mathrm{I}}}{p_{k\mathrm{I}}} = \frac{p_{\mathrm{II}}}{p_{k\mathrm{II}}} \quad \text{ist.}$$

Im kritischen Zustande ist

$$\psi_{k\mathrm{I}} = \frac{\Phi_{\mathrm{I}}}{V_{k\mathrm{I}}} \quad \text{und} \quad \psi_{k\mathrm{II}} = \frac{\Phi_{\mathrm{II}}}{V_{k\mathrm{II}}}.$$

In den betrachteten übereinstimmenden Zuständen ist

$$\psi_{\mathrm{I}} = \frac{\Phi_{\mathrm{I}}}{V_{\mathrm{I}}} \quad \text{und} \quad \psi_{\mathrm{II}} = \frac{\Phi_{\mathrm{II}}}{V_{\mathrm{II}}}.$$

Ist nun $\psi_{k\mathrm{I}} = \psi_{k\mathrm{II}}$, so ist wegen

$$\frac{V_{\mathrm{I}}}{V_{k\mathrm{I}}} = \frac{V_{\mathrm{II}}}{V_{k\mathrm{II}}},$$

folglich

$$\psi_{\mathrm{I}} = \psi_{\mathrm{II}},$$

was zu beweisen war.

[2]) Durch R. Lorenz und W. Herz, allein und gemeinschaftlich. Literaturnachweise siehe weiter unten.

Temperaturen.

Wir gebrauchen die Kenntnis übereinstimmender Temperaturen zu dem Zwecke, die Fixpunkte zu gewinnen, auf welche die Untersuchungen übereinstimmender Volume bezogen werden soll. Es haben sich folgende feste Beziehungen ergeben:

I. Verhältnis der Siedetemperatur zur kritischen.

Die Siedetemperatur (unter 1 Atm. Druck) beträgt rund $^2/_3$ der kritischen.[1]) Folgende Mittelwerte lassen sich berechnen[2]):

		T_s/T_k
1.	65 meist organische Stoffe	0,658
2.	137 „ „ „	0,638
3.	90 organische Stoffe	0,662
4.	27 anorganische Stoffe	0,599
5.	Ein theoretischer Wert	0,60

Ein ziemlich brauchbarer Mittelwert dürfte sein:

$$\frac{T_s}{T_k} = 0{,}64.$$

II. Verhältnis der Schmelztemperatur zum Siedepunkt.

Der Erstarrungspunkt ist ungefähr $^2/_3$ der Siedetemperatur.[3]) Es lassen sich folgende Mittelwerte berechnen[4]):

		T_e/T_s
1.	108 organische Stoffe	0,6413
2.	116 anorganische Stoffe	0,7293
3.	24 chemische Elemente	0,556

[1]) Regel von Guldberg und Guye. Guldberg, Zeitschr. phys. Chem. 5 (1890), 374. Guye, Bull. soc. chim. [3] 4 (1890), 262. Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 240. W. Herz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 1; 95 (1916), 253. J. J. van Laar, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 104 (1918), 81.

[2]) 1. nach der Zusammenstellung von Guldberg ber. von Lorenz, 2. nach Lorenz, 3. u. 4. nach den Tabellen von W. Herz berechnet von Lorenz, 5. J. J. van Laar. — W. Herz ordnete die betrachteten Stoffe nach homologen Reihen und findet das Temperaturverhältnis mit wachsendem Kohlenstoffgehalt regelmäßig schwach ansteigend.

[3]) R. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916) 240. W. Herz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916) 1.

[4]) 1. u. 2. nach R. Lorenz, 3. nach der Zusammenstellung von W. Herz berechnet von Lorenz.

Ei brauchbarer Mittelwert dürfte sein:

$$\frac{T_e}{T_k} = 0{,}68.$$

Man könnte daran denken, noch bessere Quotienten als die vorstehend erwähnten zu erhalten, wenn solche Siedetemperaturen gewählt werden, die gleichen Bruchteilen der kritischen Drucke entsprechen. Eine dahingehende Untersuchung[1]) ergibt, inwieweit diese Vermutung zutrifft, gleichzeitig aber, daß praktisch nichts wesentliches an diesem Verhältnis geändert wird (vgl. hierüber auch S. 25). Auch das Verhältnis der Siedetemperaturen, die zu gleichen Multiplen der kritischen Drucke gehören, ist annähernd konstant.

III. Verhältnis der Schmelztemperatur zur kritischen.[2])

Das direkte Beobachtungsmaterial ist nicht sehr groß. Über den Umweg der beiden vorstehenden Zahlen berechnet sich

$$\frac{T_s}{T_k} = 0{,}44,$$

was mit den direkten Beobachtungen ziemlich gut übereinstimmt.

IV. Vakuumpunkt 10 bis 20 mm Hg. Der Siedepunkt bei diesen Drucken beträgt die Hälfte der kritischen Temperatur.[3])

Das vorhandene Material ergibt im Mittel

$$\frac{T_{(p=15)}}{T_k} = 0{,}51.$$

Natürlich ist nun auch das Verhältnis dieses Vakuumpunktes zum Siedepunkt[4]) und den anderen Temperaturpunkten konstant.

[1]) Rich. Lorenz und W. Herz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 115 (1920), 100.

[2]) Regel von Clarke und Kurbatow. F. W. Clarke, Amer. Chem. Journ. 18 (1896), 618; Zeitschr. phys. Chem. 21 (1896), 183. Ref. Kurbatow, Journ. Chim. Phys. 6 (1908), 339. W. Herz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916). Zeitschr. f. Elektrochemie 24 (1918), 48.

[3]) Regel von Guye und W. Herz. Ph. Guye, Bull. soc. chim. [3] 4 (1890), 262. W. Herz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 96 (1916), 289.

[4]) W. P. Jorrissen, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 104 (1918), 157 berechnet $T_{(p=20)}/T_s = 0{,}78$, was mit den oben angegebenen sonstigen Verhältnissen übereinstimmt. J. J. van Laar, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 104 (1918), 81 hat dies Verhältnis theoretisch entwickelt. Ebenso hat P. Walden, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 112 (1920), 225 diese Beziehung zu $T_{(p=15)}/T_s = 0{,}765$ gefunden.

V. Kathodenlichtvakuum. Der Siedepunkt im Vakuum des Kathodenlichtes steht in konstantem Verhältnis zum Siedepunkt und zum Siedepunkt im Vakuum bei 15 mm.[1]) Es ist

$$\frac{T_{(p=0)}}{T_{(p=15)}} = 0{,}82 \quad \text{und} \quad \frac{T_{(p=0)}}{T_e} = 0{,}627 .$$

Natürlich stehen folglich die übrigen Temperaturpunkte mit dem Kathodenlichtvakuum ebenfalls im festen Verhältnis.

Theoretische Sachlage.

Die theoretische Sachlage der vorstehenden Regelmäßigkeiten ist folgende. Die Siedepunkte eines Stoffes A bei den Drucken $p_1 p_2 p_3 \ldots$ seien $T_1 T_2 T_3 \ldots$ und ebenso seien bei diesen Drucken für einen Stoff B die Siedepunkte $\vartheta_1 \vartheta_2 \vartheta_3 \ldots$ Der erste Versuch, hierfür eine Regelmäßigkeit zu finden, rührt von Dalton her. Er glaubte

$$\frac{T_1 - T_2}{\vartheta_1 - \vartheta_2} = 1$$

setzen zu können, was jedoch nur gelegentlich zutrifft. Dühring[2]) verallgemeinerte dies zu

$$\frac{T_1 - T_2}{\vartheta_1 - \vartheta_2} = q ,$$

worin der „spezifische Faktor" q (auf Wasser als Einheit bezogen) sich zwischen 0,522 (SO_2) bis 2,292 (S) bewegt, für die einzelnen Stoffe aber konstant ist.[3]) Einen noch allgemeineren Ausdruck fanden Ramsay und Young.[4]) Er lautet:

$$\frac{T_1}{\vartheta_1} = \frac{T_2}{\vartheta_2} + c(\vartheta_1 - \vartheta_2) .$$

---

[1]) Regel von P. Walden. P. Walden, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 112 (1920), 225. Die Regel wurde von Walden bereits 1914 gefunden, konnte jedoch infolge des Krieges erst verspätet veröffentlicht werden. Das Beobachtungsmaterial rührt von F. Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. 15 (1882) 1687; 29 (1896), 1324; 32 (1899), 1630 her. Vgl. auch Hansen, Zeitschr. physikal. Chem. 74 (1910) 65.

[2]) Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie. Leipzig 1878. S. 70.

[3]) Vgl. über die Gültigkeit W. Herz, Zeitschr. f. Elektrochem. 24 (1918), 333 (daselbst auch weitere Literatur).

[4]) Vgl. Nernst, Theoret. Chem. 8./10. Aufl. S. 70.

Ist nun hierin die Konstante c gleich Null oder sehr klein, so wird dieser Ausdruck zu

$$\frac{T_1}{\vartheta_1} = \frac{T_2}{\vartheta_2} = \text{Konst.}$$

Dies ist in der Tat die Form der Regelmäßigkeiten, welche oben besprochen wurden. Der letztere Ausdruck ergibt aber durch eine einfache Umformung

$$\frac{T_1 - T_2}{\vartheta_1 - \vartheta_2} = \frac{T_2}{\vartheta_2} = \text{Konst.} = q$$

und dies ist die Regel von Dühring.

Nun zeigt die Erfahrung, daß die Größe c in der Tat in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle gleich Null oder so klein ist, daß sie vernachlässigt werden kann; die oben angeführten Regelmäßigkeiten beruhen daher nicht auf Zufall, sondern sind in einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit der Dampfspannungskurve begründet. Die Größe c ist Null bei den aromatischen Stoffen, welche Mangold[1]) gemessen hat, z. B. Chlorbenzol, Brombenzol, ferner bei den von 28 von Schumann[2]) untersuchten Estern. Weiter hat W. Herz[3]) gezeigt, daß c bei der Mehrzahl der Elemente (vielleicht bei allen) so klein ist, daß es in die Beobachtungsfehler fällt, also im Mittel gleich Null gesetzt werden kann. Endlich spricht die große Allgemeingültigkeit der oben angeführten Regelmäßigkeiten ebenfalls für die Vernachlässigung von c. Ein Versuch, den Zusammenhang mit der Dampfspannungskurve aufzudecken, ist kürzlich von J. A. M. van Liempt[4]) gemacht worden. Es gelingt mit Hilfe der Formel von Clapeyron und der Regel von Trouton diese Beziehungen abzuleiten. Er findet $T_s/T_k = 0{,}65$, ferner $T_{(p=20)}/T_s = 0{,}78$; beides in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung. Weiter findet er für die Tripeldrucke

20	50	100 mm
$\frac{T_e}{T_k} = 0{,}476$,	$0{,}512$,	$0{,}540$.

[1]) Mangold, Wiener Akad. Ber. IIa, 102 (1893), 1095.
[2]) Schumann, Ann. d. Physik [3] 12 (1881) 58.
[3]) W. Herz, Zeitschr. f. Elektrochem. 25 (1919), 45.
[4]) J. A. M. van Liempt, Näherungsrechnungen bei unären Systemen. Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920), 280.

Und endlich leitet er auf diese Weise die Dühringsche Regel in der Form

$$\frac{T_1}{\vartheta_1} = \frac{T_2}{\vartheta_2} = \text{Konst.}$$

ab. Die Erklärung, warum sich der kritische Punkt diesen Regelmäßigkeiten fügt, wird darin gefunden, daß die diese Beziehung liefernde Gleichung die Drucke unter dem Logarithmus enthält und die kritischen Drucke meist nur zwischen 30 und 60 Atm. schwanken, was im log nur 1,48 bis 1,78, im Mittel also 1,60 ist.

Ähnliche Betrachtungen hat auch Fr. A. Henglein[1]) angestellt, der die Clausiussche Verdampfungsformel zu dem Vergleiche der Dampfdruckkurven der Stoffe verwendet, und weiter die Beziehungen zur Nernstschen Dampfdruckformel erörtert. C. von Rechenberg[2]) endlich ist der Ansicht, daß die Regel von Dühring als ein strenges Gesetz anzusehen sei. Die Nichtübereinstimmung mit ihm rührt von dem Abbau der Assoziationen her, worauf es sich seiner Natur nach nicht bezieht. Sollte sich diese Anschauung bewahrheiten[3]), so wären die obigen Regelmäßigkeiten ebenfalls Ausdrücke einer strengen Gesetzmäßigkeit. Für die vorliegenden Zwecke ihrer Verwendung beim Vergleich von Ionenbeweglichkeit und Raumerfüllung spielt diese Frage zunächst keine ausschlaggebende Bedeutung, schon als rein empirische Befunde werden diese Regelmäßigkeiten geeignet sein, diesen Vergleich zu ermöglichen.

Übereinstimmende Volume.

Von grundlegender Bedeutung für die chemische Atomistik sind die Volumverhältnisse der Stoffe. Den zusammengehörenden Temperaturen müssen entsprechende Volume[4]) zugeordnet sein. Die nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich auf die Volume von flüssigen oder festen Stoffen. Diese sind durch die Regel von Cailletet und Mathias mit den Gasvolumen verknüpft. Die

---

[1]) Fr. A. Henglein, Zeitschr. f. Elektrochem. 26 (1920), 431.

[2]) C. von Rechenberg, Ulrich Dührings Gesetz der druckgleichen Siedetemperaturen und der Nullpunkt der Verdampfung; Zeitschr. f. physik. Chem. 95 (1920), 154.

[3]) Gegen diese strenge Auffassung macht W. Herz, Zeitschr. f. Elektrochem. 27 (1921), 216 Einwände.

[4]) Wie in früheren Arbeiten werde ich schreiben: Singular das Volum, Plural die Volume. Lz.

Regelmäßigkeiten der Volumverhältnisse sind noch viel ausgeprägter als diejenigen der Temperaturen. Entsprechend den im vorigen Abschnitt gefundenen Temperaturverhältnissen haben wir folgende Volumverhältnisse zu unterscheiden:

I. Verhältnis des kritischen Volums zum Siedevolum. Als Mittelwert einer Reihe von 19 anorganischen und organischen Stoffen ist zu setzen[1]):

$$\frac{V_k}{V_s} = 2{,}66\,.$$

II. Verhältnis des kritischen Volums zum Nullpunktsvolum. Die Zustandsgleichung von van der Waals liefert den theoretischen Wert

$$V_0 = b = \frac{1}{3} V_k \quad \text{also} \quad \frac{V_k}{V_0} = 3\,, \quad \frac{V_0}{V_k} = 0{,}3\,.$$

Hingegen nimmt Daniel Berthelot[2]) in seiner Zustandsgleichung das Verhältnis

$$\frac{V_k}{V_0} = 4\,, \quad \frac{V_0}{V_k} = 0{,}25$$

an. Auf empirischem Wege findet man dies Verhältnis im Mittel zwischen diesen beiden Grenzen liegend. Folgende Mittelwerte lassen sich zusammenstellen[3]):

	V_k/V_0
1. 7 meist anorganische Stoffe	3,471
2. 7 anorganische und organische Stoffe	3,491
3. 10 „ „ „ „	3,531
4. verschiedene anorganische und organische Stoffe	3,55
5. 100 anorganische und organische Stoffe	3,75
6. Nernst und van't Hoff setzen	> 3,5

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 240.

[2]) Daniel Berthelot, Sur les Thermomètres à gaz. Paris 1903; vgl. auch Nernst, Theoret. Chem. 7. Aufl. (1913), 242.

[3]) 1. Nach einer Tabelle von Nernst, Theoret. Chem. 7. Aufl. (1913), 233 berechnet von Lorenz. 2. Nach einer Tabelle von Smiles, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. Deutsch von O. Herzog. Dresden und Leipzig 1914. S. 22. 3. R. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 240. 4. C. M. Guldberg (erste Untersuchung), Zeitschr. phys. Chem. 5 (1890) 374. 5. C. M. Guldberg (zweite Untersuchung), Zeitschr. phys. Chem. 32 (1910), 116. 6. Nernst, Theoret. Chem. 7. Aufl. (1913), 233. J. H. van't Hoff, Theoret. Chem. III. (1903), 21.

Als ein brauchbarer Wert dürfte

$$\frac{V_k}{V_0} = 3{,}75\,, \quad \frac{V_0}{V_k} = 0{,}27$$

gelten können. —

III. Verhältnis des Siedevolums zum Nullpunktsvolum. Ist das Verhältnis des kritischen Volums zum Nullpunktsvolum und das des kritischen Volums zum Siedevolum gegeben, so läßt sich obiges Verhältnis daraus berechnen[1]): Es ist

$$\frac{V_s}{V_0} = \frac{V_k}{V_0} \cdot \frac{V_s}{V_k} = \frac{3{,}75}{2{,}66} = 1{,}41\,.$$

IV. Verhältnis des Siedevolums zum Schmelzvolum. Wenn die Erstarrungstemperatur eine übereinstimmende ist, so müssen auch die Schmelzvolume im festen Verhältnis zu den kritischen und den Siedevolumen stehen. Die Angaben über Schmelzvolume oder Dichten beim Erstarrungspunkte sind jedoch ungemein spärlich, doch läßt sich die Prüfung dieser Regel unter Verwendung der kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten durchführen.[2]) Ist v_n das Volum eines Stoffes bei Null Grad, so ist das Volum v_s beim Siedepunkt t_s in genügender Näherung

$$v_s = v_n (1 + \alpha t_s)\,.$$

Das Schmelzpunktsvolum ist

$$v_e = v_n (1 + \alpha t_e)\,.$$

Das gesuchte Verhältnis ist daher

$$\frac{V_s}{V_e} = \frac{v_s}{v_e} = \frac{1 + \alpha t_s}{1 + \alpha t_e}\,.$$

Diese Formel gestattet, das Verhältnis des Siedevolums zum Schmelzvolum, ohne Kenntnis eines Ausgangsvolums, aus den Ausdehnungskoeffizienten[3]) zu berechnen, wenn nur Siedepunkt

---

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 240.

[2]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 240.

[3]) Bezüglich der Ausdehnungskoeffizienten selbst hat W. Herz, Chem.-Ztg. 41 (1917), 183 auf eine sehr interessante Regelmäßigkeit aufmerksam gemacht, die hier nützlich werden kann, falls zu obigen Berechnungen die Ausdehnungskoeffizienten nicht bekannt sein sollten. Hiernach ist nämlich das Produkt aus Ausdehnungskoeffizienten α (bei 20°) und Siedepunkt in abs. Zählung bei organischen Verbindungen innerhalb homologer

und Schmelzpunkt bekannt sind. Als ein guter Mittelwert aus 41 organischen und anorganischen Stoffen ergab sich

$$\frac{V_s}{V_c} = 1{,}17.$$

Hieraus berechnet sich

V. Das Verhältnis des Schmelzvolums zum Nullpunktsvolum zu[1])

$$\frac{V_c}{V_0} = \frac{V_s}{V_0} \cdot \frac{V_c}{V_s} = \frac{1{,}41}{1{,}17} = 1{,}21.$$

Es soll noch hinzugefügt werden, daß die Übertragung der hier dargelegten Volum- und Temperaturverhältnisse (letztere siehe S. 22), auch auf geschmolzene Salze anwendbar ist[2]), also auf Verbindungen, die von den organischen und den wenigen anorganischen, bei denen kritische Daten bekannt sind, konstitutiv äußerst verschieden sind (siehe hierüber Ausführlicheres S. 270).

Die Skala der übereinstimmenden Zustände.

Auf der empirischen Skala der übereinstimmenden Zustände verfügen wir gegenwärtig über vier ziemlich genau bekannte „Fixpunkte", nämlich den kritischen Punkt, den Siedepunkt, den Schmelzpunkt und den absoluten Nullpunkt.[3]) In diesen Zuständen sind die reduzierten Temperaturen aller Stoffe nahezu dieselben, und ebenso verhalten sich die reduzierten Volume. In der nachstehenden Tabelle findet man die Mittelwerte dieser Größen bestmöglichst angegeben.[4]) Die reduzierten Temperaturen und Volume sind darin a) auf den kritischen Punkt, b) auf den Siedepunkt, c) auf den Schmelzpunkt als Einheit bezogen, was für den

---

Reihen annähernd konstant; überdies weicht der Zahlenwert des Produktes auch bei verschiedenen Reihen nur wenig voneinander ab. Als Mittelwert berechne ich aus der von Herz mitgeteilten Tabelle von 41 Stoffen

$$\alpha T = 0{,}04385 .$$

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem.

[2]) Rich. Lorenz und W. Herz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 117 (1921), 103.

[3]) Hierzu kommen dann noch die Vakuumpunkte.

[4]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 103 (1918), 243.

verschiedenen praktischen Gebrauch der Tabelle von Vorteil ist. Der Index k bezieht sich auf den kritischen Punkt, s auf den Siedepunkt, e auf den Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt).

Empirische Skala einiger übereinstimmender Zustände.

a) Auf den kritischen Punkt bezogen.

Kritischer Zustand	$\frac{T_k}{T_k} = 1$	$\frac{V_k}{V_k} = 1$
Siedepunkt	$\frac{T_s}{T_k} = 0{,}64$	$\frac{V_s}{V_k} = 0{,}376$
Schmelzpunkt	$\frac{T_e}{T_k} = 0{,}44$	$\frac{V_e}{V_k} = 0{,}321$
Nullpunkt	$\frac{T_0}{T_k} = 0$	$\frac{V_0}{V_k} = 0{,}267$

b) Auf den Siedepunkt bezogen.

Kritischer Zustand	$\frac{T_k}{T_s} = 1{,}562$	$\frac{V_k}{V_s} = 2{,}66$
Siedepunkt	$\frac{T_s}{T_s} = 1$	$\frac{V_s}{V_s} = 1$
Schmelzpunkt	$\frac{T_e}{T_s} = 0{,}68$	$\frac{V_e}{V_s} = 0{,}855$
Nullpunkt	$\frac{T_0}{T_s} = 0$	$\frac{V_0}{V_s} = 0{,}709$

c) Auf den Schmelzpunkt bezogen.

Kritischer Zustand	$\frac{T_k}{T_e} = 2{,}273$	$\frac{V_k}{V_e} = 3{,}120$
Siedepunkt	$\frac{T_s}{T_e} = 1{,}471$	$\frac{V_s}{V_e} = 1{,}17$
Schmelzpunkt	$\frac{T_e}{T_e} = 1$	$\frac{V_e}{V_e} = 1$
Nullpunkt	$\frac{T_0}{T_e} = 0$	$\frac{V_0}{V_e} = 0{,}826.$

Diese Tabelle stellt also das Verhalten der Stoffe in bezug auf Temperatur und Volum (und ungefähr auch in bezug auf Druck) in völlig universeller Weise dar, wenn auch nur an einigen einzelnen Punkten. Sie ersetzt uns also eine allgemeine Zustandsgleichung. Die Art, wie die Tabelle entstanden ist, zeigt, daß sie

dieses Verhalten der Stoffe nur im Mittel aus sehr vielen Stoffen, also sozusagen in der Mittellinie angeben kann. Die einzelnen Stoffe werden im allgemeinen von dieser Tabelle abweichen, wenn auch die Abweichungen häufig nicht sehr groß sind. Auf rein theoretischem Wege ist es bislang nicht möglich, eine solche „Zustandstafel" oder „Skala der übereinstimmenden Zustände" von gleicher Genauigkeit zu entwerfen. Dies rührt daher, daß bisher keine Zustandsgleichung von so allgemeiner Gültigkeit bekannt geworden ist. Daß nun aber weiter die einzelnen Stoffe (meist sogar in systematischer Weise) von dem auf dieser Tafel geforderten Verhalten abweichen, rührt ersichtlich daher, daß die chemische Konstitution bei der Nichtgültigkeit des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände eine Rolle spielt. In keiner Zustandsgleichung ist die chemische Natur und Konstitution der Stoffe enthalten. Die Lehre der Zustandsgleichungen bezieht sich daher gar nicht auf Stoffe, in denen die chemische Natur eine Rolle spielt. Diesen gegenüber spielen vielmehr die Zustandsgleichungen die Rolle von Gesetzen, die sich auf einen idealen chemischen Fall beziehen. Man kann daher den Vorschlag machen[1]), chemische Stoffe, die der obigen Tafel gehorchen, als physikalisch ideale zu bezeichnen, und solcher Art den Begriff eines idealen physikochemischen Stoffes einzuführen (vgl. auch S. 31, 40, 84 u. 98). Denn in der Tat, je mehr Stoffe wir bei der Bildung der Mittelwerte obiger Tafel zur Verfügung gehabt hätten, mit desto größerer Annäherung würde das Verhalten der Mehrzahl der Stoffe, also der Materie überhaupt, auf dieser Tafel universell beschrieben sein.[2])

Berechnung des Nullpunktvolums.

Nach den vorstehenden Beziehungen ist es möglich, das Nullpunktsvolum eines Stoffes zu berechnen.[3]) Die Bedeutung dieses Rechnungsergebnisses ist, daß der betreffende Stoff dieses Volum im absoluten Nullpunkt besitzen würde, wenn er hier dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen würde.

---

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 240.

[2]) Es scheint, daß Quecksilber und vielleicht Sauerstoff derartige ideale physikochemische Stoffe sind (vgl. S. 35, Nullpunktsvolum).

[3]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 240.

Wir führen folgende Bezeichnungen ein

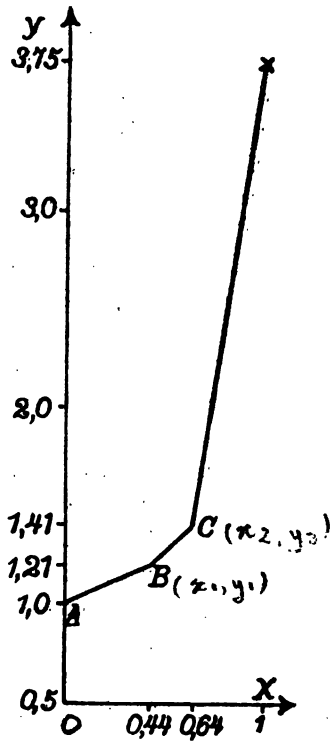


Fig. 1.

$$x = \frac{T}{T_k}, \qquad y = \frac{V}{V_0},$$

$$x_0 = \frac{T_0}{T_k} = 0, \qquad y_0 = \frac{V_0}{V_0} = 1,$$

$$x_1 = \frac{T_e}{T_k} = 0{,}44, \qquad y_1 = \frac{V_e}{V_0} = 1{,}21,$$

$$x_2 = \frac{T_s}{T_k} = 0{,}64, \qquad y_2 = \frac{V_s}{V_0} = 1{,}41,$$

$$x_3 = \frac{T_k}{T_k} = 1, \qquad y_3 = \frac{V_k}{V_0} = 3{,}75$$

und tragen diese Ergebnisse in ein Koordinatensystem ein (Fig. 1). Die Strecke BC, welche den flüssigen Zustand umfaßt, betrachten wir als eine Gerade.

Die Gleichung derselben ist

$$y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1).$$

Durch Einsetzen der obigen Bezeichnungen und Werte erhalten wir:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_k} + 0{,}77.$$

Berücksichtigt man ferner die aus x_2 folgende Beziehung

$$T_k = \frac{T_s}{0{,}64},$$

so wird schließlich

$$V_0 = \frac{V}{0{,}77 + 0{,}64\,\frac{T}{T_s}}$$

und dies ist die gesuchte Gleichung. Sie ermöglicht, das Volum eines Stoffes beim absoluten Nullpunkt aus einer einzigen Dichteangabe und der Kenntnis des Siedepunktes aus dem flüssigen Zustande zu schätzen, womit die gestellte Aufgabe gelöst ist.

Es verdient noch angemerkt zu werden, daß das Glied

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = 1$$

gefunden ist. Diesem eigentümlichen Befund dürfte eine theoretisch wichtige Bedeutung zukommen, deren Erforschung ich hierdurch anregen möchte.

Es seien einige Beispiele angeführt, welche die Anwendungsfähigkeit der Gleichung zeigen sollen.

Benzol. Aus den Angaben Dichte bei $20^0 = 0{,}8772$, Siedepunkt $80{,}2^0$ C, berechnet sich $v_0 = 0{,}877$. Dies ergibt, mit dem Molekulargewicht 78,05 multipliziert, für das Molekularvolum des Benzols beim absoluten Nullpunkt $V_0 = 68{,}4$ cm³.

In ähnlicher Weise berechnet sich für:

Äthyläther aus $d_{15^0} = 0{,}7191$; $Sp = 34{,}6^0$ C; $M = 74{,}08$; $V_0 = 75{,}2$ cm³

und für

Tetrachlorkohlenstoff aus $d_{0^0} = 1{,}6326$; $Sp = 76{,}8^0$; $M = 154$; $V_0 = 74{,}2$ cm³.

Selbstverständlich kann man überall anstatt der Volumverhältnisse Dichteverhältnisse setzen, und demgemäß läßt sich statt des Nullpunktsvolums die Nullpunktsdichte berechnen. Die vier Beziehungen, welche dann diesbezüglich zur Berechnung der Nullpunktsdichte vorliegen, sind

(I) $$d_0 = 1{,}41 \cdot d_s ,$$

(II) $$d_0 = 3{,}75 \cdot d_k ,$$

(III) $$d_0 = 1{,}21 \cdot d_s ,$$

(IV) $$d_0 = d\left(0{,}77 + 0{,}64 \frac{T}{T_s}\right).$$

Hiervon kann letztere Formel so oft angewendet werden, als Dichtebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen im flüssigen Zustande vorliegen. Die Prüfung dieser Formeln[1]) ergibt bei chemischen Elementen vielfach eine sehr bemerkenswerte Übereinstimmung, wie folgende Zusammenstellung zeigt

Sauerstoff.

$d_s = 1{,}27$	$d_0 = 1{,}21 \cdot 1{,}27 = 1{,}53$
$d_s = 1{,}134$	$d_0 = 1{,}41 \cdot 1{,}134 = 1{,}60$
$d_k = 0{,}4299$	$d_0 = 3{,}75 \cdot 0{,}4299 = 1{,}61$

[1]) Welche W. Herz, Zeitschr. anorgan. u. allg. Chem. 105 (1919), 171 auf Grund der von mir abgeleiteten und soeben wiedergegebenen Beziehungen ausgeführt hat.

Quecksilber.

$d_s = 13{,}6902$ $\qquad d_0 = 1{,}21 \cdot 13{,}6902 = 16{,}56$

$d_s = 12{,}7474$ $\qquad d_0 = 1{,}41 \cdot 12{,}7474 = 17{,}97$

Wasserstoff.

$d_s = 0{,}0700$ $\qquad d_0 = 1{,}41 \cdot 0{,}0700 = 0{,}0987$

$d_k = 0{,}033$ $\qquad d_0 = 3{,}75 \cdot 0{,}033 = 0{,}124$

Stickstoff.

$d_s = 0{,}8792$ $\qquad d_0 = 1{,}21 \cdot 0{,}8792 = 1{,}064$

$d_s = 0{,}7914$ $\qquad d_0 = 1{,}41 \cdot 0{,}7914 = 1{,}116$

$d_k = 0{,}3269$ $\qquad d_0 = 3{,}75 \cdot 0{,}3269 = 1{,}226$

Natrium.

$d_s = 0{,}9287$ $\qquad d_0 = 1{,}21 \cdot 0{,}9287 = 1{,}124$

$d_s = 0{,}7414$ $\qquad d_0 = 1{,}41 \cdot 0{,}7414 = 1{,}045$

Zur Unterstützung dieser d_0-Werte können schließlich noch die nach Gleichung IV berechneten Zahlen dienen (alle Temperaturangaben sind in absoluter Zählung):

Sauerstoff.

$$T_s = 90{,}1^0 \qquad d_{62{,}6} = 1{,}2746$$

$$d_0 = 1{,}2746\left(0{,}77 + 0{,}64\,\frac{62{,}6}{90{,}1}\right) = 1{,}55$$

Quecksilber.

$$T_s = 630{,}25^0 \qquad d_{473} = 13{,}1148 \qquad d_{573} = 12{,}8806$$

$$d_0 = 13{,}1148\left(0{,}77 + 0{,}64\,\frac{473}{630{,}25}\right) = 16{,}39$$

$$d_0 = 12{,}8806\left(0{,}77 + 0{,}64\,\frac{573}{630{,}25}\right) = 17{,}41$$

Wasserstoff.

$$T_s = 20{,}5^0 \qquad d_{14{,}71} = 0{,}0754$$

$$d_0 = 0{,}0754\left(0{,}77 + 0{,}64\,\frac{14{,}71}{20{,}5}\right) = 0{,}0927$$

Stickstoff.

$$T_s = 77{,}33^0 \qquad d_{68} = 0{,}8537$$

$$d_0 = 0{,}8537\left(0{,}77 + 0{,}64\,\frac{68}{77{,}33}\right) = 1{,}138$$

Überall dort, wo die Nullpunktsdichten nach den vier Methoden miteinander übereinstimmen (Sauerstoff, Quecksilber), liegen Stoffe vor, die in allen Zuständen den auf der Zustandstafel verzeichneten Verhältnissen gehorchen. Solche sind als ideale (oder nahezu) ideale physikochemische Stoffe anzusehen. Ähnlich gute Übereinstimmungen der Nullpunktsdichten erhält man auch bei organischen Stoffen[1]), wie folgende Auswahl zeigt:

	d_0 berechnet aus				
	d_k	d_s	d	t[2])	Mittelwert
Methylalkohol	1,0207	1,0585	1,0490	20	1,0427
Äthylalkohol	1,0331	1,0383	1,0290	20	1,0334
Propylalkohol	1,0252	1,0368	1,0257	20	1,0292
Butylalkohol	—	1,0250	1,0138	20	1,0174
Amylalkohol	—	—	1,0017	20	1,0017
Hexylalkohol	—	—	0,9898	20	0,9898
Heptylalkohol	—	—	0,981	16	0,981
Oktylalkohol	—	—	0,9572	16	0,9572
Methylformiat	1,3084	1,3488	1,3468	20	1,3347
Methylacetat	1,2195	1,2408	1,2457	20	1,2353
Methylpropionat	1,1715	1,1855	1,1915	20	1,1828
Methylbutyrat	1,1257	1,1359	1,1422	20	1,1346
Äthylformiat	—	1,2309	1,2242	20	1,2276
Propylformiat	—	1,1386	1,1581	0	1,1483
Isobutylformiat	—	1,0975	1,1230	0	1,1102
Amylformiat	—	—	1,0849	0	1,0849
Benzol	1,1419	1,1485	1,1436	20	1,1447
Fluorbenzol	1,3279	1,3298	1,3231	20	1,3261
Chlorbenzol	1,3702	1,3852	1,3640	20	1,3731
Brombenzol	1,8199	1,8429	1,8057	20	1,8228
Jodbenzol	2,1802	2,2035	2,1512	20	2,1783
Methylbenzol	—	1,0970	1,0835	0	1,0902
Äthylbenzol	—	1,0732	1,0756	20	1,0744
Propylbenzol	—	1,0433	1,0360	0	1,0396
o-Xylol	—	1,0658	1,0638	0	1,0648
m-Xylol	—	1,0677	1,0521	0	1,0599
p-Xylol	—	—	1,0517	0	1,0517

[1]) W. Herz, Zeitschr. Elektrochem. 25 (1919), 215.

[2]) In der mit t bezeichneten Kolonne ist die Temperatur angegeben, auf welche sich die Dichtebestimmung bezieht, aus der die Kolonne d berechnet ist.

Auf die Bedeutung der nach vorstehenden Methoden berechneten „Nullpunktsvolume" ist eingangs dieses Abschnittes hingewiesen worden (vgl. ferner S. 37). Die Vorteile Atom- und Molvolume beim absoluten Nullpunkt miteinander zu vergleichen, wurden ferner in einer besonderen Arbeit von Rich. Lorenz und W. Herz[1]) hervorgehoben.

Eine sehr genaue Methode, das Volum eines Stoffes beim absoluten Nullpunkt zu ermitteln, ist der aus dem Nernstschen Wärmetheorem abgeleitete Satz[2]) von der Konstanz des Verhältnisses der Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärmen.

Raumerfüllungszahlen.

Die Raumerfüllung eines Stoffes soll definiert sein[3]) als der Quotient von dem von den Molekeln eingenommenen Raume Φ zu dem Volum V des Stoffes (Gesamtraum, Mol.-Volum) bei irgendeinem Zustandspunkt. Es ist also die Raumerfüllungszahl

$$\psi = \frac{\Phi}{V}.$$

Um eine solche berechnen zu können, ist es erforderlich, den von den Molekeln eingenommenen Raum zu ermitteln[4]) und weiter das Volum der Stoffe zu kennen. Damit die Raumerfüllungszahlen verschiedener Stoffe miteinander vergleichbar sind, muß man sie auf

---

[1]) Rich. Lorenz und W. Herz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 117 (1921), 267.

[2]) Vgl. hierüber E. Grüneisen, Verhandl. d. d. phys. Ges. 13 (1911), 426. Ann. d. Phys. [4] 26 (1908), 211 und 293; 33 (1911), 65.

[3]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 105 (1919), 175. Zeitschr. f. Elektrochemie 26 (1920), 221.

[4]) Infolge der Anschauungen über die Konstitution der Materie, welche die Elektronik uns heute vermittelt, scheint uns diese der klassischen Kinetik und Thermodynamik entnommene Vorstellung heute vielfach nicht mehr klar zu sein; manchmal scheint sie ganz zu entschwinden. Letzteres ist ganz unberechtigt. Auch aus Elektronenbahnen und Kernen aufgebaute Gebilde müssen für gewisse Vorgänge, wie z. B. Molekelzusammenstöße, Undurchdringlichkeiten im Raume darstellen. Der Einwand, daß man heute nicht mehr „von dem von den Molekeln eingenommenen Raume" sprechen könne, ist demgemäß hinfällig. Richtig ist hingegen, daß man diesen Raum nicht mehr als etwas ein für allemal für alle Erscheinungen Gegebenes betrachten darf. Hier ist „von dem von den Molekeln eingenommenen Raume" im Sinne der kinetischen Gastheorie die Rede.

übereinstimmende Zustände beziehen. Dies geschieht dadurch, daß das Volum auf diese bezogen wird. Von dem Eigenraum der Molekeln setzen wir in erster Näherung voraus, er sei unabhängig von den Zustandsvariabeln (Temperatur, Druck, Volum). Indem man nun die Volume gemäß der Skala der übereinstimmenden Zustände (S. 29), also das kritische Volum V_k, Siedevolum V_s, Schmelzpunktsvolum V_e, Nullpunktsvolum V_0 der Raumerfüllungsbestimmung zugrunde legen werden vier Raumerfüllungszahlen:

$$\psi_k = \frac{\Phi}{V_k}; \qquad \psi_s = \frac{\Phi}{V_s}; \qquad \psi_e = \frac{\Phi}{V_e}; \qquad \psi_0 = \frac{\Phi}{V_0}$$

erhalten, die sich auf diese Fixpunkte beziehen. Besitzt man das Mittel, an irgendeinem dieser Punkte die Raumerfüllung zu bestimmen, so sind alle übrigen Raumerfüllungszahlen an allen Fixpunkten durch die festen Umrechnungsverhältnisse der Skala gegeben. Es ist daher an sich für den Vergleich von Raumerfüllungszahlen verschiedener Stoffe völlig gleichgültig, bei welchem Fixpunkt er ausgeführt wird. Bei Vergleichen, die beim absoluten Nullpunkt durchgeführt werden, soll man also nicht meinen, man müsse hierzu das eigentliche Wesen dieses Zustandes wirklich schon genau kennen. Der hier zum Vergleich verwendete „Nullpunkt" ist nichts anderes, als der Extrapolationspunkt der Volumregelmäßigkeiten im Gebiete der übereinstimmenden Zustände. Von den Methoden, die zur Kenntnis der Raumerfüllung der Stoffe führen, seien die folgenden genannt:

1. Zustandsgleichungen, in denen die Abweichungen vom idealen Gaszustande berücksichtigt sind und deren Gültigkeit sich in das Bereich des flüssigen Zustandes oder vielleicht auch des festen erstreckt.

2. Alle für die mittlere Weglänge geltenden Formeln und ihre Zusammenhänge mit meßbaren Eigenschaften, wie innere Reibung, Wärmeleitung u. a.

3. Optische Methoden und ihre Analoga aus dem Gebiete der Elektrizitätslehre: Brechungsvermögen, Dielektrizitätskonstante usw.

4. Geometrische (stereometrische) Betrachtungen über dichte Packungen. Theorie der Kristallstruktur.

Nicht nur die verschiedenen Methoden, auch ihre Ausführungsformen zeitigen Ergebnisse, die keineswegs miteinander übereinstimmen. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß gerade diese

Art der Formulierung der Raumerfüllung ein ungemein empfindliches Kriterium bildet, sowohl für die Unterschiede der verschiedenen Arten, wie sich die Raumerfüllungszahlen experimentell gewinnen lassen, als auch für die Zustandsgleichungen selbst. Prüft man die Zustandsgleichungen, indem man etwa die Isothermen zeichnet und diese mit den beobachteten Daten vergleicht, so treten die vorhandenen Unterschiede zwischen ihnen lange nicht so deutlich hervor, wie bei der Prüfung durch die sich ergebenden Raumerfüllungszahlen.

In der nachfolgenden Tabelle sind einige derartige Ergebnisse angeführt. Sie ließe sich noch viel gründlicher durcharbeiten, als dies hier geschehen ist. Für den vorliegenden Zweck ist sie jedoch vorläufig hinreichend.

Raumerfüllungszahlen auf den abs. Nullpunkt bezogen.

		$\psi_0 = \frac{\Phi}{V_0}$
I.	Nach einer gaskinetischen Berechnung von O. E. Meyer . .	0,18
II.	Die Zustandsgleichungen im Zusammenhang mit der ihnen zugrunde liegenden Berechnung der mittleren Weglänge von van der Waals und Daniel Berthelot ergeben	0,25
III.	Die von Clausius vorgeschlagene Zustandsgleichung und die nach ihm berechneten mittleren Weglängen ergeben	0,40
IV.	Wesentlich auf der Theorie des kritischen Zustandes beruhend ergibt sich nach Dieterici für die kritische Raumerfüllungszahl $\psi_k = 1/8 = 0{,}125$. Dies ergibt, je nachdem man die Reduktion auf den abs. Nullpunkt mit dem Verhältnisse $v_0/v_k = 0{,}33$ (nach van der Waals); $v_0/v_k = 0{,}267$ (nach dem Mittelwert aus dem empirischen Befunde); $v_0/v_k = 0{,}24$ (nach D. Berthelot) vornimmt	0,38; 0,47; 0,52
V.	Wesentlich auf der Theorie des kritischen Zustandes beruhend, ergibt sich nach Sutherland und Reinganum $\psi_k = \frac{1}{7{,}1}$. Dies ergibt, wie oben (unter IV) auf den abs. Nullpunkt reduziert, der Reihe nach	0,42; 0,54; 0,58
VI.	Kubische Packung	0,52
VII.	Tetraedrische Packung	0,74
VIII.	Grenzwert, Elementarwürfel	1,00

Die dieser Tabelle zugrunde liegenden Berechnungsarten sind im nachfolgenden (S. 41) besprochen. Zur Tabelle selbst ist folgendes zu bemerken.

Der Wert von O. E. Meyer dürfte entschieden zu klein sein, auf der anderen Seite ist die tetraedrische Packung als die dichteste

Packung wohl als eine äußerste Grenze zu betrachten. Demgemäß ergeben sich praktisch als Grenzen der Raumerfüllung

$$0{,}25 < \psi_0 < 0{,}74 ,$$

wie dies bereits oben (S. 15) angeführt wurde. Der Mittelwert ist ungefähr die kubische Packung (V) und die Beziehung, welche aus der Theorie des kritischen Punktes folgt (IV). Dieser Wert beruht auf einer besonders sorgfältigen Bestimmung der Raumerfüllungszahl des kritischen Zustandes (siehe hierüber S. 44 u. 45). Sie ist erreicht einerseits durch die bisher beste Theorie der inneren Reibung von Dämpfen (Sutherland und Reinganum) und durch eine ganz besonders gute Berechnung der kritischen Isotherme (Dieterici). Reduziert man diese Werte mit dem empirischen Verhältnis von $V_0/V_k = 0{,}267$, so erhält man

$$\psi_0 = 0{,}53 ,$$

und dies steht in merkwürdiger Übereinstimmung mit der kubischen Packung. Da wir nun heute aus den Befunden der Laue-diagramme gemäß der Raumgitterlehre der Kristalle in der Tat wissen, daß die festen Stoffe (z. B. Kochsalz) im wesentlichen ungefähr nach der kubischen Packung angeordnet sind oder dieser wenigstens sehr nahe kommen, so scheint der hier aufgedeckte Befund über die Zustandsgleichungen in der Tat sehr bemerkenswert. Es möge schon an dieser Stelle erwähnt werden, daß der Mittelwert der Raumerfüllung sich aus einer außerordentlich großen Zahl der bestbestimmten Ionen ergibt zu (vgl. S. 98)

$$\psi_0 = 0{,}47 .$$

Diese aus der Ionenbeweglichkeit und der Formel von Stokes unabhängig von irgendwelcher Zustandsgleichung ermittelte Zahl zeigt mit den soeben erwähnten eine solch bemerkenswerte Übereinstimmung, daß es kaum mehr möglich sein wird, an dieser Tatsache achtlos vorbeizugehen. Sie wird vielmehr eine Reihe höchst wichtiger allgemeiner Schlußfolgerungen im Gefolge haben. Eine davon ist, daß durch diese Verknüpfung das elektrolytische Leitvermögen zu einem Prüfstein der Güte einer Zustandsgleichung wird.

Weiter ist aber zu bemerken, daß es nach den bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete des Vergleiches von Ionenbeweglichkeit

und Raumerfüllung sehr zweifelhaft ist, ob für einen bestimmten Zustand überhaupt eine einheitliche Raumerfüllungszahl angenommen werden kann, ob nicht vielmehr diese stets nur als ein Mittelwert zu gelten hat aus der großen Zahl der Stoffe. Der Einzelstoff zeigt Abweichungen, diese sind systematisch und hängen offensichtlich mit der Form und der chemischen Konstitution, sowie mit der Anzahl der Atome zusammen, aus denen die Molekel gebildet ist. In diesem Sinne ist der Begriff des „idealen physikochemischen Stoffes" vorgeschlagen (S. 31). Dieser Stoff ist gleichsam ein „mittlerer" Stoff und für ihn gelten allein allgemeine Zustandsgleichungen und allgemeine Aussagen über übereinstimmende Zustände.[1])

Außerdem sei noch auf folgenden Zusammenhang hingewiesen, der in dieser kurzen Form ausgesprochen, vielleicht zunächst etwas fremdartig anmuten wird. Mit der Natur der Stoffe hängt ja schließlich die Beschaffenheit auch des festen Zustandes zusammen, z. B. ihre Raumgitterkonstitution. Also müssen sich diese bestimmenden Eigenschaften auch schon in den Abweichungen vom idealen Gasgesetz in den dem Gaszustande näher liegenden Zuständen geltend machen, und folglich müssen sie sich wenigstens bis zu einem gewissen Grade, auch bei den Ionen in den elektrolytischen Lösungen vorfinden.

Endlich sei bemerkt, daß auch bei Stoffen, bei denen Ionen nicht in Betracht kommen, ähnliche Erscheinungen betreffend die Raumerfüllungszahlen deutlich hervortreten.

---

[1]) W. Nernst hat sich seit Jahren in den verschiedenen Auflagen seines stets grundlegenden Werkes über theoretische Chemie der äußerst dankenswerten Aufgabe unterzogen, nach „der" möglichst vollkommenen Zustandsgleichung zu suchen, von deren Existenz wir alle überzeugt waren. Bei dieser Arbeit kam diesem Forscher der ihm eigene Blick für das Richtige zugute. In den älteren Auflagen ist demgemäß nach dem idealen Gegensatz die Gleichung von van der Waals eingehend behandelt. Nernst gebührt unstreitig das Verdienst einer der Vorkämpfer dieser Zustandstheorie gewesen zu sein. In den späteren Auflagen tritt hinter diese die Gleichung von Daniel Berthelot, die ebenfalls in erster Linie durch Nernst bekannt geworden ist. Nunmehr folgt in der neuesten Auflage (8. bis 10. 1921) nach dieser Theorie die Zustandsgleichung von Wohl ausführlich behandelt. — Nach dem hier von mir vertretenen Standpunkte ist es aussichtslos, eine allgemein gültige Zustandsgleichung zu finden, in der nicht die chemische Eigenart der Stoffe enthalten ist. Ein diesbezüglicher Versuch wird weiter unten (S. 48) erwähnt.

Zustandsgleichungen.

Aus der großen Zahl von Zustandsgleichungen, welche aufgestellt worden sind, sollen hier nur einige von denjenigen angeführt werden, aus welchen Raumerfüllungswerte unmittelbar abgeleitet werden können. Als ein grundlegender Ausgangspunkt[1]) ist die Gleichung von van der Waals zu betrachten[2]):

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

In ihr bedeutet b das Vierfache des von den Molekeln eingenommenen Raumes. Bezeichnet man diesen (wie bisher) mit Φ, so ist also

$$b = 4\Phi .$$

Außerdem soll aber in derselben Gleichung die Volumkorrektur b dem Volum des Stoffes beim abs. Nullpunkt gleich sein, also

$$b = V_0 .$$

Hieraus erhalten wir also sofort eine erste Raumerfüllungsbestimmung, nämlich das Verhältnis

$$\psi_0 = \frac{\Phi}{V_0} = \frac{1}{4} = 0{,}25.$$

Dies ist der Wert, der in der Raumerfüllungstabelle (S. 38) unter II eingetragen ist. Er stellt, wie wir sehen werden, eine untere Grenze der Raumerfüllung der. Die ersthin erwähnte Behauptung, wonach b das Vierfache des von den Molekeln eingenommenen Raumes bedeutet, ist keine unmittelbare Folgerung der Gleichung von van der Waals, sondern entstammt einer Korrekturformel, welche van der Waals für die mittlere Weglänge abgeleitet hat (siehe hierüber S. 65). Weiter liefert die

---

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorgan. u. allg. Chem. 94 (1916) 240; Zeitschr. Elektrochem. 26 (1920) 221.

[2]) Eine ausführliche Übersicht über Zustandsgleichungen findet man in Winkelmanns Handbuch d. Physik. 2. Aufl. Bd. III (Wärme). Leipzig 1906. S. 1135. Hier sind rund 25 Zustandsgleichungen angeführt, zu denen noch die in neuerer Zeit veröffentlichten hinzukommen. Vgl. hierüber auch K. Jellineck, Lehrbuch der physikal. Chemie. Bd. II. Stuttgart 1915. S. 142—193; sowie Künen, Die Zustandsgleichung. Braunschweig 1907. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung, aus Enzyklop. d. math. Wiss. V. Teil. I. 10. Leipzig 1912. Vgl. ferner die Fußnote 1 auf S. 40.

Gleichung von van der Waals die Raumerfüllungszahlen auch über die Theorie des kritischen Zustandes hinweg in folgender Weise. Diese Gleichung läßt sich auch in folgender Weise schreiben:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0.$$

Dies ist eine Gleichung dritten Grades. Bezeichnet man die dreifache Wurzel einer solchen mit ξ, so sind, wenn dieselbe die Form hat:

$$x^3 - Ax^2 + Bx - C = 0 = (x - \xi)^3,$$

folgende Beziehungen gegeben:

(1) $$3\xi = A,$$

(2) $$3\xi^2 = B,$$

(3) $$\xi^3 = C.$$

Bezeichnet man weiter mit V_k das kritische Volum, mit T_k die kritische Temperatur und mit p_k den kritischen Druck, so gelten für die Gleichung von van der Waals für den kritischen Zustand die Beziehungen:

(1) $$3V_k = b + \frac{RT_k}{p_k},$$

(2) $$3V_k^2 = \frac{a}{p_k},$$

(3) $$V_k^3 = \frac{ab}{p_k}.$$

Aus 2. (und 3.) folgt unmittelbar durch Auflösung der beiden Gleichungen nach p und nachfolgende Gleichsetzung

$$V_k = 3b \qquad \text{(kritisches Volum).}$$

Durch Einführung dieses Wertes in Gleichung (1) erhält man eine zweite Beziehung für das kritische Volum:

$$V_k = \frac{3}{8}\frac{RT_k}{p_k} \qquad \text{(kritisches Volum).}$$

Ferner erhält man durch Kombination des ersten Ergebnisses über das kritische Volum mit Gleichung (3):

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \qquad \text{(kritischer Druck).}$$

Und endlich erhält man durch Einsetzen dieser beiden soeben gewonnenen Werte für V_k und p_k in Gleichung (1):

$$T_k = \frac{8}{27}\,\frac{a}{b}\,\frac{1}{R} \quad \text{(kritische Temperatur)}.$$

Dies ist die Theorie des kritischen Zustandes von van der Waals. Sie ist hier der Vollständigkeit halber angeführt. Sind V_k, p_k und T_k bekannt, so lassen sich daraus die Konstanten a und b berechnen. Doch ist zur Berechnung der Raumerfüllung dieser Umweg über a und b gar nicht erforderlich. Es genügt hierzu die erste Gleichung über das kritische Volum:

$$V_k = 3b\,.$$

Diese gibt zusammen mit der Grundannahme von van der Waals:

$$b = 4\Phi\,,$$

die Raumerfüllung im kritischen Zustande:

$$\psi_k = \frac{\Phi}{V_k} = \frac{1}{12} = 0{,}083\,.$$

Diese Raumerfüllung soll (das ist eben der Sinn dieser Theorie) allgemein für alle Stoffe im kritischen Zustande gelten. Weiter folgt, nämlich aus den beiden Gleichungen

$$V_k = 3b \quad \text{und} \quad b = V_0$$

das Verhältnis

$$\frac{V_0}{V_k} = \frac{1}{3} = 0{,}33$$

und folglich ist

$$\psi_0 = \frac{\Phi}{V_k}\cdot\frac{V_k}{V_0} = \frac{3}{12} = \frac{1}{4} = 0{,}25.$$

Ebensogut könnte man aus dieser kritischen Raumerfüllung nach van der Waals die Raumerfüllungen der übrigen übereinstimmenden Zustände nach der empirischen Skala ableiten (vgl. S. 29), man erhielte dann

für den Siedepunkt $\psi_s = \frac{\Phi}{V_k}\cdot\frac{V_k}{V_s} = \frac{0{,}083}{0{,}376} = 0{,}22$

für den Schmelzpunkt $\psi_e = \frac{\Phi}{V_k}\cdot\frac{V_k}{V_e} = \frac{0{,}083}{0{,}321} = 0{,}26$

für den abs. Nullpunkt $\psi_0 = \frac{\Phi}{V_k}\cdot\frac{V_k}{V_0} = \frac{0{,}083}{0{,}267} = 0{,}31$

Die Gleichung von Daniel Berthelot[1]) stellt eine Verbesserung derjenigen von van der Waals dar. Sie lautet

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT.$$

In ähnlicher Weise, wie bei der Gleichung von van der Waals ergibt sich aus dieser für den kritischen Zustand

$$\psi_k = \frac{\Phi}{V_k} = \frac{1}{16} = 0{,}063$$

Da nun aber hieraus, im Gegensatz zu van der Waals

$$\frac{V_0}{V_k} = \frac{1}{4} = 0{,}25\ ^2)$$

folgt, so werden beide Theorien für den abs. Nullpunkt identisch, denn es wird

$$\psi_0 = \frac{\Phi}{V_k} \cdot \frac{V_k}{V_0} = \frac{4}{16} = \frac{1}{4} = 0{,}25.$$

Weiter muß erwähnt werden:

Die Gleichung von Dieterici.[3]) Dieselbe wird neuestens von diesem Forscher in der Form geschrieben:

$$pv = RTe^{-\frac{D}{RT}},$$

worin D die „Durchbruchsarbeit zum kohäsionsfreien idealen Gaszustand" bedeutet. Diese Gleichung gestattet, die kritische Isotherme ganz unvergleichlich viel besser wiederzugeben, als diejenige von van der Waals dies imstande ist. Die Durchbruchsarbeit kann gesetzt werden

$$\frac{D}{RT} = \frac{a}{v}$$

und weiter wird bei Einführung der van der Waalsschen Volumkorrektur

$$p = \frac{RT}{v - b}e^{-\frac{a}{v}}$$

---

[1]) Daniel Berthelot, Sur les Thermomètres à gaz usw. Trav. et Mém. Bureau internat des Poids et més. Paris 1903. 13, S. 113. Vgl. auch Nernst, Theoret. Chem. 7. Aufl. (1913), 241.

[2]) Die Werte V_0/V_k sind folgende: nach van der Waals 0,33; empirisch wird gefunden im Mittel 0,267; nach Daniel Berthelot 0,25.

[3]) Dieterici, Ann. d. Phys. [3] 69 (1899), 685; [4] 5 (1901), 51; [4] 62 (1920), 75.

oder

$$p\,(v - b) = R\,T\,e^{-\frac{a}{v}}.$$

Dies führt auf

$$b = \frac{1}{2} V_k$$

und da b, wie bei van der Waals

$$b = 4\,\Phi$$

ist, so wird

$$\psi_k = \frac{\Phi}{V_k} = \frac{1}{8} = 0{,}125\,.$$

Diese Bestimmung der Raumerfüllung im kritischen Zustande steht in äußerst bemerkenswerter Übereinstimmung mit den gleich zu erwähnenden Berechnungen von Reinganum. Wenn man von hier aus mit den drei Werten von V_0/V_k (siehe S. 44, Anm. 2) auf den Nullpunkt herab extrapoliert, erhält man die drei Werte

mit $V_0/V_k = 0{,}3$ nach van der Waals $\psi_0 = \frac{\Phi}{V_k} \cdot \frac{V_k}{V_0} = \frac{0{,}125}{0{,}333} = 0{,}38$,

mit $V_0/V_k = 0{,}26$ empirischer Wert $\psi_0 =$ „ $= \frac{0{,}125}{0{,}266} = 0{,}47$,

mit $V_0/V_k = 0{,}24$ nach D. Berthelot $\psi_0 =$ „ $= \frac{0{,}125}{0{,}24} = 0{,}52$.

Reinganum[1]) findet die Raumerfüllung im kritischen Volum für eine Reihe von Körpern (Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Isopentan, Benzol) innerhalb der Werte 6,39 bis 6,91. Für den „theoretischen" Körper, den er aus seinen Betrachtungen über die Zustandsgleichung ableitet, findet er 7,10, also

$$\frac{\Phi}{V_k} = \frac{1}{7{,}1} = 0{,}14.$$

Hieraus ergeben sich für den Nullpunkt nach der Gleichung:

$$\psi_0 = \frac{\Phi}{V_k} \cdot \frac{V_k}{V_0}$$

---

[1]) Max Reinganum, Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung. Dissert. Göttingen 1899. S. 111.

mittels der drei Werte:

$$V_0/V_k = 0{,}33 \text{ (nach van der Waals)} \quad \psi_0 = \frac{0{,}14}{0{,}33} = 0{,}42,$$

$$V_0/V_k = 0{,}26 \text{ (empirischer Wert)} \quad \psi_0 = \frac{0{,}14}{0{,}26} = 0{,}54,$$

$$V_0/V_k = 0{,}24 \text{ (nach D. Berthelot)} \quad \psi_0 = \frac{0{,}14}{0{,}24} = 0{,}58.$$

Diese Werte sind in der Tab. auf S. 38 verzeichnet. Die Betrachtungen von Reinganum sind dadurch von besonderem Werte, daß sie zu einer Ableitung der Zustandsgleichung unter Zugrundelegung Boltzmannscher und van der Waalsscher Anziehungskräfte zwischen den Molekeln führte. Leider ist die Gleichung von Reinganum so schwierig zu handhaben, daß sie kaum auf praktische Brauchbarkeit Anspruch erheben kann. Es wird daher davon abgesehen, die Gleichung selbst hier anzuführen.[1]) Wenn auch die Reinganumsche Ableitung erst für relativ verdünnte Zustände gelungen ist, so ist doch die Art derselben von ganz besonderem theoretischen Interesse. Es ist daher nicht zu verwundern, daß sich unmittelbar an sie die auf Anregung von A. Einstein von H. Tanner[2]) aufgestellte Zustandsgleichung anschließt.

In diesem Zusammenhang sei auch noch auf die rein empirische Zustandsgleichung von Wohl[3]) hingewiesen, welche die Beobachtungen über das ganze Gebiet der Gase in so ungewöhnlich guter Weise wiedergibt, sowie ferner auf die diesbezüglichen Betrachtungen von Sackur[4]), Tetrode[4]) und Stern[4]). Die Herausarbeitung der Raumerfüllungszahl

$$\psi = \frac{\Phi}{V}$$

---

[1]) Ausführlich dargestellt und wiedergegeben findet man sie außer in Winkelmanns Handbuch der Physik. 2. Aufl. Bd. III (Wärme). Leipzig 1906. S. 1140, besonders bei Jellinek, Lehrb. d. physikal. Chem. Stuttgart 1915. Bd. II. S. 158.

[2]) H. Tanner, Inaug.-Dissert. Basel 1912.

[3]) A. Wohl, Zeitschr. physik. Chem. 87 (1914), 1; vgl. auch Fußnote 2 S. 40.

[4]) O. Sackur, Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Cultur 1913. Ber. d. d. chem. Ges. 47. Zeitschr. f. Elektrochem. 20 (1914), 563. H. Tetrode, Phys. Zeitschr. 14 (1913), 212. Stern, Zeitschr. f. Elektrochem. 25 (1919), 66.

bei den verschiedenen übereinstimmenden Zuständen aus den zuletzt genannten Zustandsgleichungen, einschließlich derjenigen von Einstein-Tanner, ist bisher leider noch nicht erfolgt. Es wäre eine sehr dankenswerte Aufgabe, dies auszuführen, denn alle diese Entwicklungen der Zustandsgleichungen stellen eine immerfort steigende Annäherung an die Wahrheit dar, und wenn sich, wie dies schon bei den Theorien von Reinganum und Dieterici der Fall ist, herausstellen sollte, daß die Raumerfüllungszahlen nach ihnen immer näher und näher zusammenfallen, so müßten die Grenzen, zwischen denen die Raumerfüllungszahlen zur Berechnung der Ionenbeweglichkeit genommen werden müssen, immer engere werden, und die Beziehung zwischen Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit müßte immer genauer werden können.[1])

---

[1]) In diesem Zusammenhange und um das Bild zu vervollständigen, seien noch einige weitere Untersuchungen angeführt. Bereits H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12 (1881), 127, 660 hatte gezeigt, daß bei konsequenter Durchführung des Virialprinzipes die Formel von van der Waals nicht die übliche Gestalt, sondern die folgende

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) v = R\,T\left(\frac{v-b}{v}\right)$$

annimmt. L. Schames, Zeitschr. f. Physik 3 (1920), 255 zeigt, daß man eine Zustandsgleichung von der allgemeinen Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) v = R\,T\,\varphi(v)$$

rein thermodynamisch ableiten kann, wobei a sich nunmehr thermodynamisch definieren läßt. Es scheint sich dann empirisch zu ergeben, daß für

$$\varphi(v) = \frac{v-b}{v}$$

gesetzt werden kann. b scheint für alle Stoffe in reduzierten Einheiten nahezu den gleichen Wert $b \sim 1/5$ zu besitzen. Eine interessante graphische Darstellung der Zustandsgleichung gibt R. Mollier, Physik. Zeitschr. 21 (1920), 457. Ferner sei die Arbeit von A. Byk, Physik. Zeitschr. 22 (1921), 15 „Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Quantentheorie der Gase und Flüssigkeiten" angemerkt. Im übrigen muß auch auf die wichtigen Betrachtungen hingewiesen werden, welche Nernst in der 8/10. Auflage seiner Theoretischen Chemie S. 260 über die Zustandsgleichung, die übereinstimmenden Zustände und die Quantentheorie in dem Abschnitt „Gültigkeitsbereich der Zustandsgleichungen" anstellt.

Raumerfüllung und Zustandsgleichung.

In den beiden voranstehenden Abschnitten wurden einige Raumerfüllungszahlen aus einigen der wichtigsten Zustandsgleichungen abgeleitet. Es genügten diese Ableitungen, einerseits um die Grenzen zu finden, in denen sich die Aussagen der verschiedenen Zustandsgleichungen bezüglich der von mir definierten Raumerfüllung bewegen, andererseits um die Feststellung zu machen, daß eine einheitliche Aussage von seiten der Zustandsgleichung gar nicht zu erwarten ist, wenn nicht in ihr die Individualität des chemischen Stoffes enthalten ist (vgl. das S. 31 über den idealen physikochemischen Stoff Gesagte). Ein solcher Zusammenhang ist nun ganz offenbar von J. J. van Laar in einer Reihe von Arbeiten an der Gleichung von van der Waals gefunden worden. Herr van Laar hat mir auf meinen Wunsch die nachfolgende Übersicht über diese Frage freundlichst zur Verfügung gestellt, die hier folgt, wobei die Bezeichnungsweise von van Laar beibehalten werden soll.

„Prof. Rich. Lorenz regt mich freundlichst an, für sein Buch, worin er seine Untersuchungen über Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit zusammenzufassen beabsichtigt, einen kleinen Abschnitt über meine Untersuchungen über die Zustandsgleichung zu schreiben, die ich in den letzten zehn Jahren durchgeführt habe. Gerne komme ich diesem Wunsche meines verehrten Freundes in den folgenden Zeilen nach.

1. Bekanntlich gibt die van der Waalssche Zustandsgleichung mit unveränderlichem a und b

$$v_0 = b_0 = (b_g)_0 = 4\,m_0$$

und folglich

$$\psi_0 = \frac{m_0}{v_0} = \frac{1}{4},$$

wobei m_0 das wirkliche Volum der Molekeln und v_0 das ganze Volum bedeuten, beide beim absoluten Nullpunkt. b_g ist der Grenzwert von b auf irgendeiner Isotherme bei $v = \infty$. ψ_0 ist die Raumerfüllungszahl nach Lorenz.

Diese „Raumerfüllungszahl" würde deshalb nur bei sogenannten „idealen" Substanzen gültig sein, wobei weder a noch b Funktionen des Volums und der Temperatur sein könnten. Aber solche Stoffe bestehen in Wirklichkeit nicht. Sogar beim Helium, Neon und Wasserstoff ist b mit dem Volum veränderlich und ferner

ändert sich a und b mit der Temperatur. Schon van der Waals selbst[1]) hat seine ursprüngliche Zustandsgleichung für den Fall erweitert, daß die Größe b mit dem Volum veränderlich sei; und ich habe etwas später diese Betrachtungen erweitert und verallgemeinert.[2]) Es ergeben sich alsdann andere Verhältnisse für die kritischen Größen und ich habe u. a. gefunden, daß die verschiedenen Größen sich schließlich alle in einer einzigen Größe γ ausdrücken lassen. Diese Größe hat die Bedeutung eines reduzierten Richtungskoeffizienten der geraden Linie, welche in einem D, T-Diagramm die kritische Dichte D_k mit dem Punkte $\frac{1}{2} D_0$ bei $T = 0$ verbindet. Da also

$$\frac{D_k - \frac{1}{2} D_0}{D_k} = \gamma \frac{T_k - 0}{T_k}$$

ist, so wird

$$\gamma = 1 - \frac{1}{2} d_0, \tag{1}$$

wenn

$$d_0 = \frac{D_0}{D_k}$$

die reduzierte Dichte beim absoluten Nullpunkt bedeutet. Bei idealen Stoffen, wo

$$d_0 = \frac{D_0}{D_k} = \frac{v_k}{v_0} = \frac{3 b_k}{b_0} = 3$$

ist, wird

$$\gamma = \frac{1}{2} = 0{,}5 .$$

Aber schon beim Argon ist

$$\gamma = 0{,}75$$

und bei allen „gewöhnlichen" Stoffen liegt γ in der Nähe von

$$\gamma = 0{,}9.$$

---

[1]) Van der Waals, Berichte d. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1912—1913. S. 800, 947 und 1074. Später zusammengefaßt in „Weiteres über die Zustandsgleichung der Gase". Leipzig 1913.

[2]) J. J. van Laar, Berichte d. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1911—1912. S. 367, 445, 608, 777, 923, 1229 und 1433. Ebenda 1914. S. 793, 885, 1093 und 1303. Siehe auch die kurze Zusammenfassung der letztgenannten Abhandlungsreihe in der Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 104 (1918), 57 und die Erweiterung in dem Recueil des Trav. Chim. des Pays Bas 1920. S. 215 u. 371; Journ. de Chim. Phys. 1919. 266 u. flg.

Die Größe d_0 ist dann

$$d_0 = 3{,}8.$$

Die Beziehung (1) ist natürlich eine allgemeingültige Identität. Unter Beachtung von

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_t = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_t = 0$$

in Verbindung mit den aus

$$b = f(v)$$

hervorgehenden Größen b_k' und b_k''

$$\left(\text{d. h. } \left(\frac{db}{dv}\right)_t \quad \text{und} \quad \left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_t \text{ bei } T_k\right)$$

findet man aber die neuen Beziehungen, wenn noch

$$\frac{b_k}{b_0} = 2\gamma \tag{2}$$

gesetzt wird[1]), eine Annahme, die ich in allen Fällen als zutreffend gefunden habe. Die neuen Beziehungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} \zeta &= \frac{v_k}{b_k} = \frac{1+\gamma}{\gamma}, \\ s &= \frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{\delta\gamma}{1+\gamma}, \\ \zeta s &= 8. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Weiter ergibt sich

$$f_k = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dt}\right)_k = 8\gamma \tag{4}$$

und schließlich

$$\left.\begin{aligned} RT_k &= \frac{8}{27}\lambda\frac{a_k}{b_k}, \\ p_k &= \frac{1}{27}\lambda\frac{a_k}{b_k}, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

---

[1]) Durch die Einführung der Größe γ und der Beziehung $b_k : b_0 = 2\gamma$ werden die Differentialquotienten b'_k und b''_k festgelegt. Man findet für dieselben jetzt

$$b_k' = \frac{(2\gamma-1)^2}{4\gamma(1+\gamma)} \quad \text{und} \quad \frac{v_k b_k''}{1-b_k'} = -\frac{2\gamma-1}{2\gamma},$$

welche Größen also gleich Null werden für $\gamma = 0{,}5$.

wobei

$$\lambda = \frac{27}{8\gamma - 1}\left(\frac{\gamma}{1+\gamma}\right)^2$$

ist.

Die Größe λ ist stets in der Nähe von 1. Bei $\gamma = \frac{1}{2}$ (ideale Stoffe) ist $\lambda = 1$; bei $\gamma = 0{,}9$ (gewöhnliche Stoffe) wird $\lambda = 0{,}977$; sogar bei $\gamma = 1$ („Grenzstoffe" mit hoher kritischer Temperatur) findet man für λ noch den Wert $^{27}/_{28}$. Daher bleiben die Ausdrücke für RT_k und p_k bei veränderlichem b fast die nämlichen, wie bei idealen Stoffen mit konstantem b. Aber die anderen Größen werden stark abgeändert, so findet man für $\zeta = \frac{v_k}{b_k}$ bei idealen Stoffen ($\gamma = \frac{1}{2}$) den bekannten Wert 3, aber bei Argon ($\gamma = 0{,}75$) schon $2^1/_3$, und bei gewöhnlichen Stoffen ist dieser Wert auf $2^1/_9 = 2{,}11$ herabgesunken. Bei Grenzstoffen ($\gamma = 1$) wird ζ sogar nur gleich 2. Auch s ist stark veränderlich. Von $8/3 = 2{,}67$ bei idealen Stoffen bis 3,79 bei gewöhnlichen Stoffen[1]) und 4 bei Grenzstoffen. Ebenso f_k, das sich von 4 bis 7,2 (auch 8) verändert, während das Verhältnis b_k/b_0 von 1 bis 1,8 (auch 2) sich erhöht.

2. Wenden wir uns jetzt den Raumerfüllungsverhältnissen zu.

Wenn $b = f(v)$ ist, so wird b_k nicht $(b_g)_k$ gesetzt werden können.

Nun habe ich gefunden, daß

$$b_k = \frac{(b_g)_k}{1 + \varepsilon T_k}$$

ist, wo ε eine Größe ist, die sich von etwa 0,00054 (bei Stoffen mit niedrigen kritischen Temperaturen) bis 0,00043 (bei Stoffen mit höheren Werten von T_k) verändert. Da weiter die Größe γ mit T_k zusammenhängt durch die ebenfalls von mir (1914) gefundene Beziehung

$$2\gamma - 1 = 0{,}038\sqrt{T_k}, \qquad (6)$$

so wird bei Stoffen mit nicht allzu niedrigen kritischen Temperaturen

$$\varepsilon T_k = \frac{0{,}00043}{0{,}001444}(2\gamma - 1)^2 = 0{,}3\,(2\gamma - 1)^2$$

[1]) Man beachte die angenäherte Gleichheit der beiden Größen $d_g = 2(1+\gamma)$ und $s = 2\gamma : (1+\gamma)$. Für $\gamma = {}^1/_2$ ist $d_0 = 3$, $s = 2^2/_3$. Aber für $\gamma = 0{,}9$ ist $d_0 = 3{,}80$, $s = 3{,}79$ und bei $\gamma = 1$ sind d_0 und s identisch gleich 4.

werden, so daß mit $(b_g)_k = 4m_k$ sich ergibt

$$b_k = \frac{4m_k}{1 + 0{,}3(2\gamma - 1)^2}.$$

Da nach (2) $b_k = 2\gamma b_0$ ist, so findet man

$$\frac{m_k}{b_0} = \frac{1}{2}\gamma(1 + 0{,}3[2\gamma - 1]^2).$$

Das wirkliche Volum der Molekeln wird bei der kritischen Temperatur etwas geringer sein, als beim absoluten Nullpunkt, da die Molekeln durch die Zusammenstöße etwas eingedrückt werden, daher wird m_k stets etwas geringer sein als m_0. Man hat daher schließlich ($b_0 = v_0$ gesetzt)

$$\psi_0 = \frac{m_0}{v_0} \leqq \frac{1}{2}\gamma(1 + 0{,}3[2\gamma - 1]^2). \qquad (a)$$

Dies ist die ganz allgemeine Formel für die Raumerfüllung.

Dies ergibt für ideale Stoffe ($\gamma = \frac{1}{2}$)

$$\psi_0 = \ldots\ldots\ldots 0{,}25.$$

Beim Argon ($\gamma = 0{,}75$) erhält man ungefähr

$$\psi_0 = 0{,}375 \cdot 1{,}075 = \ldots\ldots 0{,}40.$$

Bei allen gewöhnlichen Stoffen ($\gamma = 0{,}9$) ergibt sich

$$\psi_0 = 0{,}45 \cdot 1{,}192 = \ldots\ldots 0{,}54.$$

Letzterer Wert kann wegen $m_k < m_0$ etwas größer sein, er steht in Übereinstimmung mit der Berechnung nach **Reinganum** und **Berthelot** nach **Lorenz** (S. 45).

Bei Grenzstoffen, d. h. solchen mit sehr hoher kritischer Temperatur (große Atomanzahlen) wird mindestens oder noch höher

$$\psi_0 = 0{,}5 \cdot 1{,}3 = \ldots\ldots 0{,}65.$$

Wie ersichtlich, findet man also bei Berücksichtigung der Veränderlichkeit von b mit dem **Volum**, anstatt des Wertes $\psi_0 = 0{,}25$ aus der **van der Waals**schen Gleichung, Zahlenwerte, welche zwischen 0,25 und 0,65 liegen, und die sich meist in der Nähe von 0,54 bis 0,65 befinden. Dies stimmt in der Tat vorzüglich mit den von R. **Lorenz** berechneten Werten für die Raumerfüllungszahlen der verschiedenen Ionen überein (s. S. 98).

Die Formel von Lorenz (S. 84)

$$\psi_0 = \frac{[123{,}1\,(0{,}012 + 0{,}00066\,z)]^3}{5z} = 0{,}6444\,\frac{(1 + 0{,}055\,z)^3}{z},$$

worin z die Zahl der die Molekel (das Ion) bildenden Atome bedeutet, gibt die Verhältnisse nicht so gut wieder[1]), wie obige Formel (a). Für $z = 1, 2, 3$ usw. gibt die Formel von Lorenz zu hohe Werte.[2]) Bei $z = 9$ geht sie durch ein Minimum ($\psi_0 = 0{,}24$), erst dann steigt ψ_0 an bis etwa 0,68 bei $z = 50$.

Bei der kritischen Temperatur findet man nun leicht

$$\psi_k = \frac{m_k}{v_k} = \frac{1}{2}\gamma\,(1 + 0{,}3\,[2\gamma - 1]^2) \cdot \frac{v_0}{v_k}$$

oder da $v_k : v_0 = d_0$ nach (1) $= 2\,(1 + \gamma)$ ist

$$\underline{\psi_k = \frac{1}{4}\,\frac{\gamma}{1+\gamma}\,(1 + 0{,}3\,[2\gamma - 1]^2).} \qquad \text{(b)}$$

Dies ergibt für ideale Stoffe ($\gamma = \frac{1}{2}$) . . $\psi_k = \frac{1}{12} = 0{,}083$.

Für gewöhnliche Stoffe ($\gamma = 0{,}9$) . . . $\psi_k = \frac{1}{7{,}1} = 0{,}141$.

Letzteres steht wiederum völlig in Übereinstimmung mit dem Reinganumschen Wert (S. 45).

Für Grenzstoffe ($\gamma = 1$) ergibt sich $\psi_k = \frac{1}{6{,}2} = 0{,}1625$."

Kinetische Theorie der Gase.

Einen von den aus den Zustandsgleichungen geschöpften Aussagen über die Raumerfüllung etwas abweichenden Weg zu dem von den Molekeln eingenommenen Raum zu gelangen, bietet die unmittelbare Anwendung der kinetischen Theorie der Gase. In dieser finden sich Größen vor, wie die mittlere Weglänge, welche mit dem Durchmesser der Molekeln verknüpft sind. „Der von den Molekeln erfüllte Raum", welchen wir schon oben (S. 13) mit der Ionenbeweglichkeit zu vergleichen haben, wird solcher Art gelegentlich direkt zugänglich. Außerdem hängen aber die

[1]) Diese Formel ist ja auch nur empirisch und an einem speziellen Fall, nämlich an den einwertigen organischen Kationen abgeleitet. Lz.

[2]) Vgl. die Figur auf S. 81 dieses Buches.

Zustandsgleichungen mit den kinetischen Betrachtungen vielfach zusammen, da sie sich daraus ableiten lassen.

Die Zustandseigenschaften der Gase und mit ihnen das Wesen der Wärme lassen sich aus der Annahme ableiten[1]), daß die Materie der Gase aus zahllosen äußerst kleinen Teilchen besteht, die sich in sehr schneller, lebhafter und sehr unregelmäßiger Bewegung befinden. Gemäß dem Avogadroschen Gesetze und dem Grundgesetz der chemischen Atomistik, die in die allgemeine Zustandsgleichung der Gase eingehen, müssen die Gasteilchen identisch sein mit den Molekeln. Die Molekeln, welche im chemischen Sinne die kleinsten Teilchen der chemischen Mole (Molekulargewichte) sind, stellen also auch diejenigen kleinsten Teilchen der Gase dar, deren Bewegung ihre Zustandseigenschaften in erster Linie bedingen. Es muß zum Zwecke der Berechnung der erwähnten Gesetze und Zusammenhänge mit der Wärmeenergie angenommen werden, daß die Molekeln Körperchen von vollkommener Elastizität darstellen, die so lange geradlinige Wege mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten zurücklegen, bis sie teils untereinander, teils mit den Wandungen des Gefäßes zusammenstoßen, wobei sie zurückgeworfen werden und ihre Richtung und ihre Geschwindigkeit in mannigfacher Weise verändern. Die Ausbildung der Gasvolume rührt davon her, daß die Molekeln der idealen Gase frei nach allen Richtungen auseinanderfliegen, wenn sie auf kein Hindernis stoßen. Sie werden dabei von keiner im Inneren des Gases herrschenden Zugkraft (Kohäsion, gegenseitige Anziehung) gehindert. Der Druck der Gase ergibt sich aus den Stoßkräften, welche die Molekeln bei ihrem Anprall an die Gefäßwände ausüben, die Wärme, der Energieinhalt und die Temperatur der Gase ergibt sich aus der kinetischen Energie der

---

[1]) D. Bernoulli, Hydrodynamik. 1838. Vgl. auch Pogg. Ann. 107 (1859), 490. A. Krönig, Grundzüge einer Theorie der Gase. Berlin. A. W. Hayn, Pogg. Ann. 99 (1856), 315. R. Clausius, Pogg. Ann. 100 (1857), 353. Die mechanische Wärmetheorie. 3. Bd. Braunschweig 1889/91. O. E. Meyer, Die kinet. Theorie der Gase. Breslau 1899. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie. Leipzig 1896/98. G. Jäger, Die Fortschritte der kinet. Gastheorie aus „Die Wissenschaft". Bd. 12. Braunschweig 1906. J. W. Gibbs, Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik. Deutsch von E. Zermelo. Leipzig 1905. A. Byk, Einführung in die kinet. Theorie der Gase. Leipzig u. Berlin 1910. R. H. Weber und P. Hertz, Kapillarität, Wärme, kinetische Gastheorie und statistische Mechanik aus R. H. Weber und R. Gans: Repertorium der Physik. Bd. II. Leipzig und Berlin 1916.

umherfahrenden Teilchen. Aus der kinetischen Theorie der Gase folgen aber nicht nur die Gasgesetze, sie leistet uns auch unschätzbare Dienste für die Erkenntnis und Berechnung vieler anderer Erscheinungen an Gasen, wie z. B. der Fortpflanzung des Schalles, der inneren Reibung, Diffusion u. a. m.

Ich schlage vor, um zu einer kurzen Bezeichnung des Wesens der kinetischen Theorie zu gelangen, die ihr zugrunde liegende Vorstellung als eine sichtbare Erscheinung zu betrachten und diese — so wie sie dem Auge etwa in einem idealen, äußerst starken Mikroskop sich darbieten würde — als ein „kinetisches Feld" zu bezeichnen Ein derartiges kinetisches Feld ist in der Tat unter dem Ultramikroskope an den dispersen Systemen der Kolloide der Beobachtung unmittelbar zugänglich. Die besonderen Annahmen, welche über das kinetische Feld der idealen Gase gemacht werden, tragen dem Umstande Rechnung, daß sich die Materie hier in erheblicher Verdünnung befindet. Es wird daher das Eigenvolum der Molekeln gegenüber dem Gesamtraume, den das kinetische Feld einnimmt, vernachlässigt. Ferner wird vorausgesetzt, daß die Molekeln keine merklichen Zusammenhangskräfte (Kohäsionskräfte) aufeinander ausüben. Bei hinreichend verdünnten Gasen wird die Stoßdauer klein sein gegen die Zeit, die diese Teilchen zum Durchlaufen der „freien Weglänge" gebrauchen. Daraus ergibt sich eine Zickzackbahn aus geraden Strecken, welche von den Gasteilchen durchlaufen werden. Für die rechnerische Bewältigung der Aufgabe ist ferner die schon erwähnte Annahme erforderlich, daß sich die Gasmolekeln beim Zusammenstoß wie vollkommen elastische Kugeln verhalten, und ferner wird vorausgesetzt, daß die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung die Hauptsache für die Beschreibung des kinetischen Gasfeldes bildet, der gegenüber alle anderen Bewegungen eine nur geringfügige Rolle spielen. Die einzelnen geradlinigen Bestandteile der Molekelbahnen werden im allgemeinen mit verschiedenen und wechselnden Geschwindigkeiten durchlaufen. Ebenso wird auch die Länge und Richtung der Bahnen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen eine verschiedene und wechselnde sein Überhaupt befinden sich die Teilchen in „vollkommener Unordnung" (Maxwell, Boltzmann). Jedem der sich in heftiger Bewegung befindlichen Teilchen kommt ein Betrag an kinetischer Energie zu, der von Molekel zu Molekel verschieden und fortwährend wechselnd ist. Außer der fortschreitenden (translato-

rischen) Bewegung der Teilchen kommen in dem kinetischen Felde der Gase nur noch drehende Bewegungen (Rotationen) und Bewegungen der Atome innerhalb der Molekeln in Betracht. Der Betrag der letzteren wird als „innere Energie" der Gasmolekeln bezeichnet. Auf Grund dieser Vorstellung gelingt es, die wesentlichen Eigenschaften der idealen Gase und ihrer Gesetze schon mit verhältnismäßig sehr einfachen mathematischen Hilfsmitteln abzuleiten. Von den Größen aus dem kinetischen Felde, welche für den vorliegenden Zweck besonders in Betracht kommen, steht die mittlere Weglänge an erster Stelle, und weiter ihr Zusammenhang mit einigen meßbaren Eigenschaften der Gase, besonders mit der inneren Reibung.

Mittlere Weglänge und innere Reibung.

Unter der freien Weglänge einer Molekel versteht man die sehr verschieden großen Strecken, welche sie zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt. Da die Geschwindigkeiten und die Zahl der Molekeln sehr groß sind, so werden die Zusammenstöße sehr häufig und die freien Weglängen im allgemeinen sehr klein sein. Ebenso wie die Geschwindigkeiten und Richtungen von Stoß zu Stoß wechseln, müssen auch die freien Weglängen verschieden sein. Ihr Mittelwert heißt die mittlere Weglänge. Im Gegensatz zu den Geschwindigkeiten existiert jedoch ein wahrscheinlichster Wert bei den Weglängen nicht.

Die theoretischen Berechnungen der mittleren Weglänge führen einerseits auf einen Zusammenhang mit dem Durchmesser der (kugelförmig gedachten) Molekeln, andererseits aber mit einer Reihe von Eigenschaften der Gase, wie innere Reibung, Wärmeleitung, Diffusion, Schallgeschwindigkeit u. a. m. Von diesen ist die innere Reibung am wichtigsten, denn sie führt unmittelbar zur Bestimmung der mittleren Weglänge, und über diese zur Bestimmung der Molekeldurchmesser. Wir wollen uns daher zunächst mit dem Zusammenhang der mittleren Weglänge mit dem Durchmesser der Molekeln beschäftigen und dann mit demjenigen mit der inneren Reibung.

Der einfachste, zuerst von Clausius gefundene Zusammenhang lautet

$$L_1 = \frac{1}{N \pi \sigma^2}.$$

Hierin bedeutet L die mittlere Weglänge, N die Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit und

$$\sigma = 2\varrho$$

den Durchmesser der Molekeln vom Halbmesser ϱ. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der Betrachtung, daß der Zusammenstoß zweier Molekeln dann erfolgt, wenn sich ihre Oberflächen berühren, d. h. wenn ihre Mittelpunkte die Entfernung $\sigma = 2\varrho$ besitzen. Man bestimmt die Wahrscheinlichkeit dieses Zusammenstoßes und kann hierbei auf verschiedene Weise verfahren. Beispielsweise kann man sich die Molekeln im kinetischen Felde für einen Augenblick regelmäßig angeordnet und in Ruhe befindlich denken, nur eine einzige soll sich bewegen. Ferner überlegt man sich, daß es für die Betrachtung gleichgültig ist, ob man annimmt, eine Molekel vom Radius ϱ stoße mit einer Molekel ebenfalls vom Radius ϱ zusammen, wobei ihre Mittelpunkte die Entfernung $2\varrho = \sigma$ haben, oder ob ein Punkt mit einer Molekel vom Radius $2\varrho = \sigma$ zusammenstößt. Außerdem ist es für die Betrachtung gleichgültig, ob der Punkt sich bewegt oder ob wir die im Raume angeordneten Molekeln sich gegen den Punkt bewegen lassen. Im letzteren Falle wird aber die Molekel vom Radius σ eine zylindrische Spur zurücklegen, und es kann berechnet werden, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß der Punkt in dieser zylindrischen Spur liegt, wenn ihre Größe im Verhältnis zum Gesamtraum gegeben ist Damit ist aber die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes ermittelt

Eine andere Methode, diese Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, besteht darin, daß man sich den Punkt bewegt denkt Man legt ferner senkrecht zu seiner geradlinigen Bahn zwei Ebenen in den Raum, zwischen denen eine Reihe von Molekeln vom Radius σ in beliebiger Verteilung eingeschlossen sind Die Wahrscheinlichkeit, daß der Punkt durch die beiden Ebenen hindurchfliegt, ist dann aus dem zwischen den Ebenen befindlichen freien Raume gegeben Beide Methoden führen zu denselben Ergebnissen Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel den Weg x ohne anzustoßen zurücklegt, ergibt sich zu

$$\mathfrak{W}_{(x)} = e^{-N\pi\sigma^2 x},$$

worin N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit bedeutet.

Die Molekel wird im Laufe der Zeit eine sehr große Zahl von Wegen in allen möglichen Richtungen zwischen je zwei Zu-

sammenstößen zurücklegen. Was gesucht werden soll, ist die mittlere Länge dieser Wege (mittlere Weglänge). Es läßt sich berechnen, daß die Anzahl der Wege Z, welche eine Länge zwischen x und $x + dx$ besitzen, gegeben ist durch den Ausdruck

$$Z = n\, e^{-N\pi\sigma^2 x}\, N\pi\sigma^2\, dx\,,$$

worin n eine sehr große Anzahl von Wegen bedeutet. Um den mittleren Weg zu finden, hat man die Summe aller Wege zu bilden und sie durch die Zahl der Wege zu dividieren. Um diese Summe zu bilden, ist der obige Ausdruck mit x zu multiplizieren und von o bis ∞ zu integrieren. Diese Summe aller Wege, die zwischen x und dx liegen, ist

$$\sum(x,\ x + dx) = n N\pi\sigma^2 \int_0^\infty x\, e^{-N\pi\sigma^2 x}\, dx = \frac{n}{N\pi\sigma^2}.$$

Dividiert man diesen Ausdruck durch die Zahl der Wege n, so erhält man die mittlere Weglänge:

$$L_1 = \frac{1}{N\pi\sigma^2}.$$

Diese Formel kann jedoch, wie bereits oben erwähnt, nur als eine erste Näherung betrachtet werden, da sich in Wirklichkeit nicht nur eine Molekel bewegt, sondern alle gleichzeitig. Die mittlere Weglänge ist daher kleiner als der hier angegebene Wert. Diese Verkürzung läßt sich berechnen, indem man den Begriff der relativen Geschwindigkeit der Molekeln untereinander in die Betrachtungen einfügt. Man erhält dann als zweite Näherung die ebenfalls bereits von Clausius abgeleitete Formel

$$L_2 = \frac{3}{4}\,\frac{1}{N\pi\sigma^2} = 0{,}75\, L_1\,.$$

Läßt man die Annahme fallen, daß die Molekeln alle eine gleiche Geschwindigkeit haben, und führt daher in die Betrachtungen das Maxwellsche Verteilungsgesetz ein, so erhält man für die mittlere Weglänge weiter die Formel

$$L_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\frac{1}{N\pi\sigma^2} = 0{,}707\, L_1\,.$$

Diese ist von den angegebenen die exakteste. Wie ersichtlich, ist aber L_3 und L_2 nicht sehr verschieden. Es ist jedoch hervorzuheben, daß diese Weglängen nur für ideale Gase richtig sind. Die Korrektur für nicht ideale Gase ergibt sich an der Hand der

Betrachtungen über die innere Reibung, die, wie bereits erwähnt, im Zusammenhang mit der mittleren Weglänge steht und ihre experimentelle Bestimmung ermöglicht.

Als „innere Reibung" bezeichnet man (nach Newton) die Kraft, welche erforderlich ist, zwei Flächen ein und desselben Stoffes aneinander vorbei zu bewegen. Diese Kraft wird auch Zähigkeit oder Viskosität genannt. Ebenso, wie eine Reibung zu überwinden ist, um auf einer ruhenden Flüssigkeit oder einem festen Körper einen anderen Körper fortzuschieben (z. B. ein Schiff auf dem Wasser oder einen Eisenbahnzug auf den Schienen), bedarf es einer gewissen Kraft, zwei Schichten derselben Art (z. B. zwei Flüssigkeitsschichten oder zwei Luftströmungen) gegeneinander zu bewegen. Die „innere" Reibung bezieht sich auf die gemeinsame Berührungsfläche ein und desselben Stoffes, während die „äußere" Reibung die Berührungsfläche verschiedener Stoffe (Luft gegen Wasser, Eisen gegen Stein usw.) betrifft. Bei der Betätigung der Reibung wird die Energie der Massenbewegung in Wärme verwandelt Dies beruht nach der kinetischen Theorie darauf, daß die „geordnete" Bewegung einer Schar von Molekeln (Massenbewegung) in „ungeordnete" Molekularbewegung (Wärme) übergeht. Eine in einem Gefäße stattfindende Strömung kommt dadurch zur Ruhe, daß die Bewegungsform der Molekeln sich ändert. Die Reibung wird die Strömung vollständig vernichtet haben, wenn alle an der Strömung beteiligten Molekeln nur noch Molekularbewegungen (Wärmebewegungen) ausführen. Hierbei hat sich die ursprünglich auch in der Strömung schon vorhandene kinetische Energie um den Betrag der kinetischen Energie der geordneten Bewegung erhöht. Da die Molekeln eines Gases durch ihre hin und her fahrende Bewegung fortwährend Energie von einem Orte zum anderen übertragen, so kann kein Gas von innerer Reibung frei sein. Man berechnet die innere Reibung eines Gases, indem man zwei Gasschichten betrachtet, welche sich mit verschiedener Geschwindigkeit aneinander vorbei bewegen. Es läßt sich die Zahl der Molekeln angeben, welche in der Zeiteinheit durch die Einheit der Begrenzungsfläche von einer Gasschicht zur anderen und umgekehrt übertritt. Um die Größe der durch die innere Reibung von einer Schicht auf die andere ausgeübten bewegenden Kraft zu finden, ist der Betrag an Bewegungsgröße festzustellen, welche in der Zeiteinheit von den durch die trennende Ebene hinüber und herüber tretenden Molekeln übertragen wird.

Unter der Annahme, daß sich die Molekeln der bewegten Schicht alle mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegen, findet Clausius die dem Drucke vollkommen analoge Formel für die innere Reibung (η)

$$\eta = \frac{1}{3} N m \Omega L ,$$

worin Ω die mittlere Geschwindigkeit der Molekeln und L eine der mittleren Weglängen bedeutet.

Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß auch diese Formel nur eine erste Annäherung darstellt. Boltzmann zeigte durch sehr ausführliche Berechnungen, daß der Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Weglänge allgemein durch die Formel

$$\eta = K N m \Omega L$$

ausgedrückt werden kann, worin der Faktor K, der in obiger Formel nach Clausius

$$K = K_1 = \frac{1}{3} = 0{,}3333 \ldots$$

ist, jedoch auf besondere Weise berechnet werden muß. Boltzmann fand

$$K = K_2 = 0{,}350271 ,$$

während O. E. Meyer bei einer nochmaligen Nachberechnung den Wert

$$K = K_3 = 0{,}30967$$

als den vermutlich genauesten ansieht. Wie ersichtlich, liegt der Wert der Clausiusschen Konstante K_1 gerade zwischen den Werten K_2 (von Boltzmann) und K_3 (von O. E. Meyer); er ist also trotz der vereinfachten Ableitung nicht ganz unzuverlässig. Von den meisten Autoren wird bei den Berechnungen die Boltzmannsche Konstante vorgezogen.

Setzt man nun in die Formel

$$\eta = K \cdot N m \Omega L$$

für L den Wert von L_2 als den genauesten für die mittlere Weglänge ein, so ergibt sich

$$\eta = K \frac{m \Omega}{\sqrt{2}\, \pi \sigma^2}$$

und berücksichtigt man ferner, daß

$$\Omega = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{R}{M} T},$$

ist, so wird weiter erhalten

$$\eta = \frac{2Km}{\pi\sqrt{\pi}\,\sigma^2}\sqrt{\frac{R}{M}}\sqrt{T}\,.$$

Nach dieser Gleichung müßte η, von der Dichte und dem Druck der Gase unabhängig, nur der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional sein. Das erstere ist in der Tat von Kundt und Warburg[1]) und später von Crookes[2]) bis zu sehr geringen Drucken herab bewiesen worden. Erst bei den kleinsten meßbaren Drucken verliert die Formel ihre Gültigkeit[3]) und ferner bei sehr hohen Drucken. Letzteres ist durch das Aufhören des idealen Gaszustandes völlig erklärlich. Diese von der kinetischen Theorie vorausgesagte Tatsache der Unabhängigkeit der inneren Reibung vom Druck, die nachträglich durch das Experiment bestätigt wurde, bildet einen der glänzendsten Erfolge derselben. Nicht bestätigt ist hingegen die Proportionalität der inneren Reibung mit $\sqrt{T}$, vielmehr wächst η nach den Ergebnissen verschiedener Beobachter[4]) proportional einer Potenz von T, die größer als $^1/_2$ und nicht für alle Gase dieselbe ist. Vielfach zeigt sich, daß der Exponent selbst wiederum von der Temperatur abhängig ist, so daß also eine verwickelte Erscheinung vorliegt.

Um eine solche Abhängigkeit theoretisch zu erhalten, ist es erforderlich, die Weglänge selbst als eine Funktion der Temperatur anzunehmen, und hierfür müssen Anziehungskräfte, welche sich zwischen den Molekeln der Gase betätigen, eingeführt werden. Diese Anziehungskräfte bewirken, daß gekrümmte Bahnen, auf denen sich die Molekeln bewegen, auftreten. Auf diese Weise erhielt Sutherland[5])

$$\eta = \frac{2Km}{\pi\sqrt{\pi}\,\sigma^2}\sqrt{\frac{R}{M}}\,\frac{\sqrt{T}}{1+\frac{c}{T}}$$

---

[1]) A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann. 148 (1873), 1 u. 526.

[2]) W. Crookes, Phil. Trans. 172 (1881), 387.

[3]) Vgl. etwa die im Abschnitte „Theorie der ganz idealen Gase" von Nernst (Theoretische Chemie. 8./10. Aufl. Stuttgart 1921. S. 220) gemachten Ausführungen, woselbst sich auch weitere Literaturangaben befinden.

[4]) Vgl. die Zusammenstellungen in dem oben genannten Werke von O. E. Meyer, S. 85.

[5]) W. Sutherland, Phil. Mag. [5] 36 (1893), 507.

oder

$$\eta = \text{prop}\,\frac{\sqrt{T}}{1+\frac{c}{T}},$$

was auch

$$\eta = \eta_0 \sqrt{\frac{T}{T_0}}\,\frac{1+\frac{c}{T_0}}{1+\frac{c}{T}}$$

geschrieben werden kann und worin sich die Konstante c nach der letzten Gleichung aus den Beobachtungen über die innere Reibung ermitteln läßt.

Für die mittlere Weglänge findet Sutherland auf diese Weise

$$L_4 = \frac{1}{\sqrt{2}\,N\pi\sigma^2\left(1+\frac{c}{T}\right)} = \frac{L_3}{1+\frac{c}{T}}.$$

Daß die Formel der inneren Reibung nach Sutherland sich gut der Erfahrung bei Gasen anschließt, geht aus der folgenden Tabelle[1]) hervor, welche nach den Beobachtungen über die innere Reibung von Kohlensäure nach Holmann berechnet ist. Der Wert der Konstante ist

$$c = 277.$$

t	$\frac{\eta}{\eta_0}$ beob.	$\frac{\eta}{\eta_0}$ ber.
18	1,068	1,066
41	1,146	1,148
59	1,213	1,211
79,5	1,285	1,280
100,2	1,351	1,351
119,4	1,415	1,414
142	1,484	1,490
158	1,537	1,541
181	1,619	1,614
224	1,747	1,746

Von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend, aber in anderer mathematischer Darstellung berechnet Reinganum[2]) die Ab-

[1]) G. Jäger, a. a. O. S. 99.
[2]) M. Reinganum, Phys. Zeitschr. 2 (1901), 242.

hängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur. Sind zwischen den Molekeln Anziehungskräfte vorhanden, so ist die Zahl der Zusammenstöße zu verändern. Hierbei ist $e^{c/T}$ das Verhältnis, in welchem die Zahl der Stöße vergrößert wird. In demselben Verhältnis ist die mittlere Weglänge zu verkleinern. Solcher Art ergibt sich für die mittlere Weglänge nach Reinganum

$$L_s = \frac{1}{\sqrt{2} N \pi \sigma^2 e^{\frac{c}{T}}} = \frac{L_3}{e^{\frac{c}{T}}}.$$

Für die innere Reibung also (indem man diese Werte in die Formel

$$\eta = K \cdot N \cdot m \cdot \Omega L$$

einsetzt):

$$\eta = \frac{K \cdot N \cdot m \cdot \Omega}{\sqrt{2} N \pi \sigma^2 e^{\frac{c}{T}}} = \frac{K \cdot d\,\Omega}{\sqrt{2} N \pi \sigma^2 e^{\frac{c}{T}}}$$

oder auch

$$\eta = \frac{2K}{\pi \sqrt{\pi} \sigma^2} \sqrt{\frac{R}{M}} \frac{\sqrt{T}}{e^{\frac{c}{T}}}.$$

Diese Formel ist nicht nur der Sutherlandschen überlegen, sondern erweist sich in der Tat als außerordentlich exakt auch innerhalb großer Temperaturintervalle und selbst bei Anwendung auf Dämpfe, wie diejenigen von Estern und Quecksilber. Reinganum[1]) hat diese Formel zunächst an den Beobachtungen von Breitenbach[2]) geprüft. Aus den Werten von η für 15° und 302° C. werden die Konstanten c berechnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	c	T krit.	Ω_{15}	d_0	$N\pi\sigma^2$
Luft	91,7	132	49885	0,001293	59030
CO_2	152,6	304	40430	0,001977	73110
CH_3Cl	210,0	416	37750	0,002268	88850
C_2H_4	144,5	283	50650	0,001252	86930
H_2	59,3	38,5	188700	0,0000899	35460

Die in der Tabelle unter $N\pi\sigma^2$ angegebenen Werte sind nichts anderes als die Querschnittssumme der Molekeln, und diese Größe

[1]) M. Reinganum, Ann. d. Phys. [4] 10 (1903), 334.
[2]) Breitenbach, Ann. d. Phys. 67 (1899), 803.

ergibt sich also nach dieser Berechnungsart als unabhängig von der Temperatur. Dies wird von Reinganum als ein wesentlicher Stützpunkt für die Richtigkeit der von ihm gefundenen Formel für die mittlere Weglänge sowie der Anwendbarkeit der Formel für die innere Reibung auf diese Dämpfe angesehen.[1]) In Zahlen ausgewertet, ergibt sich

$$\eta = \frac{0{,}39525\, d\sqrt{R}}{N\pi\sigma^2}\,\frac{\sqrt{T}}{e^{\frac{c}{T}}}$$

und hieraus berechnet sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Erfahrung für

t	$\eta\cdot 10^7$ ber.	$\eta\cdot 10^7$ beob.
	Luft	
99,1	2207	2203
182,4	2554	2559
302,0	2993	2993
	Kohlendioxyd	
99,1	1867	1861
182,4	2226	2221
302,0	2682	2682
	Methylchlorid	
99,1	1410	1384
182,4	1729	1706
302,0	2139	2139
	Äthylen	
99,3	1278	1278
182,4	1521	1530
302,0	1826	1826
	Wasserstoff	
99,3	1059	1059
182,4	1206	1215
302,0	1392	1392

[1]) Eine weitere Prüfung dieser Gleichung führte Reinganum, Ann. d. Phys. [4] 28 (1909), 142, an einem von Sirk zusammengestellten Material aus.

Endlich soll noch auf eine Ansicht von Jeans[1]) aufmerksam gemacht werden. Dieser Forscher kommt zum Schlusse, daß die Übertragung irgendwelcher Größe mittels der Molekularbewegung (innere Reibung, Diffusion usw.) überhaupt nicht für die wahre freie Weglänge in Betracht kommt, sondern ihr Zustand vor dem ersten Zusammenstoß. Man erhält dann[2]) für die mittlere Weglänge bei der inneren Reibung

$$L_{6(R)} = 1{,}319\, L_1 ,$$

bei der Diffusion

$$L_{7(D)} = 1{,}771\, L_1 .$$

Zum Schlusse sind noch die Betrachtungen über die mittlere Weglänge von van der Waals zu erwähnen. Van der Waals hat darauf aufmerksam gemacht, daß in der unter Annahme einer gleichen Geschwindigkeit der Molekeln berechneten Formel der mittleren Weglänge

$$L_2 = \frac{3}{4}\,\frac{1}{N\pi\sigma^2} = 0{,}75\, L_1$$

zwar der Durchmesser der Molekeln als solcher enthalten ist, daß aber in derselben nicht berücksichtigt ist die Beschränkung, welche der freie Bewegungsraum der Molekeln durch die Ausgedehntheit derselben erleidet. Berücksichtigt man dies, so ist die Weglänge, wenn alle Stöße zentral wären, um den Betrag des Molekeldurchmessers zu vermindern. Man erhält solcher Art

$$L_8 = L_2 - \sigma ,$$

Den Fall, daß die Stöße nicht zentral sind, hat dann G. Jäger im Sinne von van der Waals berechnet. Er findet

$$L_9 = L_2 - \frac{1}{2}\sigma .$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß nur die letztere Formel der Zustandsgleichung von van der Waals entsprechend ist. Berücksichtigt man, daß $\frac{1}{2}\sigma = \varrho$ der Radius der Molekeln ist, so ist

$$\frac{4}{3} N\pi\varrho^3 = \Phi$$

---

[1]) J. H. Jeans, Phil. Mag. [6] 8 (1904), 700.

[2]) Nach einer Richtigstellung, auf welche S. Valentiner [vgl. hierüber A. Heydweiler, Ann. d. Phys. 42 (1913), 1275] hingewiesen hat.

der Eigenraum oder das „Kernvolum" der Molekeln. Nun ist aber nach obiger Gleichung unter Berücksichtigung des Wertes von L_2

$$\frac{L_0}{L_2} = 1 - \frac{1}{2}\frac{\sigma}{L_2} = 1 - \frac{2}{3}N\pi\sigma^3 = 1 - \frac{16}{3}N\pi\varrho^3.$$

Diese beiden Weglängen müssen sich verhalten wie der den Molekeln zu ihrer Bewegung zur Verfügung stehende freie Raum zu demjenigen Raume, der zur Verfügung stehen würde, wenn die Molekeln keine Ausdehnung besäßen und der also dem Volum des Gases gleich sein würde. Bezeichnen wir letzteres mit v und nennen wir b die von diesem abzuziehende Größe, so ist also

$$\frac{L_0}{L_2} = \frac{v-b}{v} = 1 - \frac{16}{3}N\pi\varrho^3,$$

hieraus folgt

$$b = 4\Phi \quad ,$$

was der Gleichung von van der Waals entspricht (vgl. S. 43).

Aus der zuerst gemachten Annahme würde im Gegensatz hierzu

$$b = 8\Phi$$

folgen.

Dichte Packungen.

Raumerfüllungszahlen können auch aus rein geometrischen Betrachtungen gewonnen werden.[1]) Hierher gehören die kubische und die tetraedrische Packung.

Kubische Packung. Diese Packung entsteht dadurch, daß man sich das Molvolum eines Stoffes als Würfel denkt, diesen in die Elementarwürfel zerlegt und sich in jeden Elementarwürfel eine Kugel eingeschrieben denkt, deren Oberfläche alle sechs Seiten des Würfels in deren Mittelpunkt berührt. Ist die Seite des Elementarwürfels s und ist n die Anzahl der auf dieser Seite liegenden Kugeln und ferner r der Halbmesser einer Kugel, so ist

$$2rn = s \ .$$

Das Volum des Würfels ist

$$V = s^3 = 8r^3n^3 = 8r^3N_0 \ ,$$

---

[1]) Vgl. R. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 255.

worin N_0 die Avogadro-Loschmidtsche Zahl ist und V dann also das Molvolum bedeutet. Der Eigenraum der Kugeln ist

$$\Phi = \frac{4}{3}\pi r^3 N_0$$

und folglich ist das Verhältnis beim absoluten Nullpunkt

$$\frac{\Phi}{V_0} = \frac{\pi}{6} = 0{,}52,$$

wenn dieses kubische Packungsbild den des absoluten Nullpunkt darstellt.

Tetraedrische Packung. Noch enger gepackt sind die Kugeln, wenn die „tetraedrische" Packung vorausgesetzt wird.

Eine tetraedrische Packung entsteht dadurch, daß man sich die Kugeln in Gestalt eines gleichseitigen Dreiecks in dichter Packung auf einer Ebene liegend denkt, darüber eine zweite Kugelschicht legt, in der die Kugeln jeweils in die Versenkungen, welche von den Kugeln der ersten Schicht gebildet werden, hineingelegt werden, und in dieser Weise fortfährt, bis der Aufbau des so entstehenden Körpers dadurch ein Ende erreicht, daß die letzte Schicht von einer einzigen Kugel gebildet wird. Diese stellt die Spitze des auf diese Weise entstehenden Tetraeders dar.

Denkt man sich wiederum das Molvolum als Würfel, so ist also zur Berechnung des von den Molekeln eingenommenen Raumes ein Würfel zu betrachten, in dessen Innern sich Kugeln in „tetraedrischer Packung" befinden. In einem solchen Würfel ragt jede zweite Reihe von Kugeln über die Kanten hinaus (siehe Fig. 2 Linie oy). Sind jedoch die Kugeln im Verhältnis zu den Dimensionen des Würfels klein, dann kann dieser Umstand vernachlässigt werden.

Wir denken uns die Grundfläche des Würfels, wie dies in Fig. 1 gezeichnet ist, in der xy-Ebene eines räumlichen Koordinatensystems xyz liegend. Die Seite des Würfels sei s, die Anzahl der Kugeln, die an dieser Seite in der Richtung der x-Achse liegen, sei n. Es enthält dann die erste Reihe n Kugeln. Die in der Richtung der y-Achse liegende folgende Reihe ist gegenüber der ersten Reihe verschoben (siehe die Linie $o'y'$), sie soll ebenfalls n Kugeln enthalten. Die dritte Reihe steht wieder, wie die erste, die vierte, wie die zweite usw. Die Kugelmittelpunkte bilden für jede Reihe eine Gerade, und es ist nun die Entfernung h zweier benachbarter

Reihen (in der Richtung der y-Achse) des Grundquadrates zu bestimmen. Ist der Radius einer Kugel r, so ist die Entfernung des Kugelmittelpunktes in der Richtung der x-Achse gegeben zu $2r$ Aus Fig. 2 ist unmittelbar ersichtlich, daß die Größe h, die zu berechnen ist, gegeben ist durch

$$h = r\sqrt{3}.$$

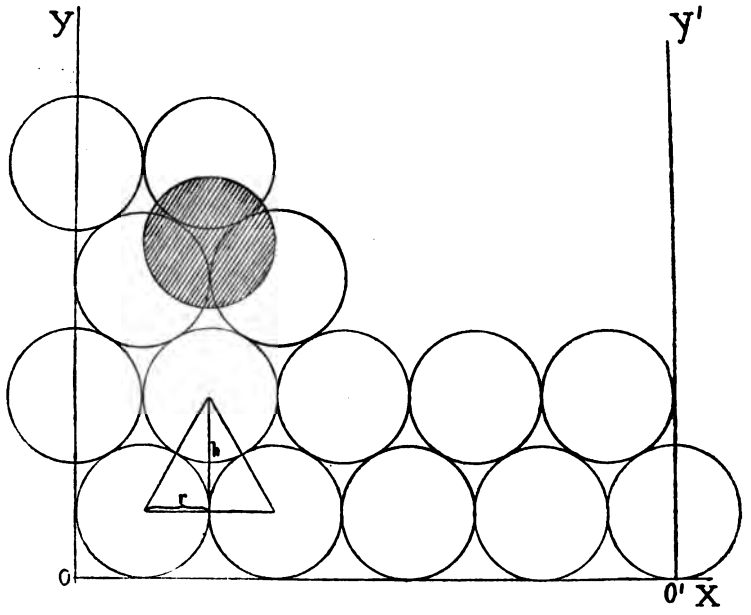


Fig. 2.

Das Verkürzungsverhältnis α gegenüber der kubischen Packung beträgt

$$\alpha = \frac{h}{2r} = \frac{1}{2}\sqrt{3}.$$

Demgemäß ist die Zahl der Reihen auf der Seite s der y-Achse

$$\frac{n}{\alpha} = \frac{2}{3}n\sqrt{3}.$$

Nunmehr ist das Verkürzungsverhältnis α' in der Richtung der z-Achse zu berechnen. Denkt man sich in Fig. 2 eine Kugel in die Mitte auf drei in der Ebene befindliche gelegt (Kreis mit Schraffierung), so bilden die Kugelmittelpunkte dieser vier Kugeln

die Ecken eines Tetraeders, dessen Kanten $2r$ sind. Die Höhe h' desselben ist

$$h' = \frac{2}{3} r\sqrt{6} .$$

Legt man über diese Schicht eine dritte, so ist das Verkürzungsverhältnis wiederum dasselbe. Es ist also auch für alle Schichten in der Richtung der z-Achse dasselbe, und es ergibt sich zu

$$\alpha' = \frac{h'}{2r} = \frac{1}{3}\sqrt{6} .$$

Demgemäß ist die Zahl der Reihen auf der Seite s in der z-Achse

$$\frac{n}{\alpha'} = \frac{n}{2}\sqrt{6} .$$

Nunmehr ist der Würfel mit der tetraedrischen Packung aufgebaut und die Zahl N_0 der im Kubus vorhandenen Kugeln ist

$$N_0 = n\left(\frac{2}{3} n\sqrt{3}\right)\left(\frac{n}{2}\sqrt{6}\right) = n^3\sqrt{2} .$$

Hierin bedeutet n die Anzahl der Kugeln in der z-Achse, was nochmals hervorgehoben werden soll, und N_0 die Avogadro-Loschmidtsche Zahl. Das Volum des Würfels V ist

$$V = s^3 .$$

Da sich in der x-Achse auf der Seite s im ganzen n Kugeln befinden, welche den Durchmesser $2r$ besitzen, so ist auch

$$V = 8n^3r^3 = \frac{8}{\sqrt{2}} N_0 r^3 .$$

Die Gesamtzahl der darin enthaltenen Kugeln ist N_0. Das Volum jeder Kugel ist

$$\frac{4}{3}\pi r^3 ;$$

mithin ist das Eigenvolum Φ der Kugeln

$$\Phi = \frac{4}{3}\pi r^3 N_0 = \frac{4}{3}\sqrt{2}\, n^3 r^3 .$$

Das Verhältnis dieser beiden Räume ist

$$\frac{\Phi}{V_0} = \frac{\pi}{6}\sqrt{2} = 0{,}74 .$$

worin sich V_0 auf den absoluten Nullpunkt bezieht.

Optische Methoden.

Die Bestimmung des Ionenvolums nach der Formel von Lorenz-Lorentz:

$$R = \frac{1}{s}\,\frac{n^2-1}{n^2-2},$$

worin R die Refraktion, s die Dichte und n den Brechungsindex bedeutet, ist von Heydweiller[1]) zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht worden. Die Bedenken, welche gegen diese Methode obwalten, werden nach Heydweiller sehr vermindert, wenn es sich um einatomige Gebilde handelt. Heydweiller geht dabei noch von dem Gedanken aus, daß reine Ionenlösungen auch bei starken Elektrolyten nur in großen Verdünnungen erhalten werden könnten, findet aber bei seinen Untersuchungen selbst, daß der Übergang auf größere Konzentrationen für die Refraktion fast ganz ohne Einfluß ist. Dagegen ist eine zweite Schwierigkeit zu überwinden. Da man immer zwei Ionen, ein Anion und ein Kation gemeinsam untersuchen muß, so bleibt eine gewisse Willkür in der Verteilung der beobachteten Wertsumme auf die beiden Komponenten, die, streng genommen, nur bis auf eine gemeinsame additive Konstante vorzunehmen ist. Heydweiller sucht diese Schwierigkeit dadurch zu bewältigen, daß er die Additivität, also die Art der Teilung von an den Elektrolyten beobachteten Eigenschaften auch an anderen Eigenschaften, als nur an der Refraktion zu ermitteln sucht, insbesondere auch an der in dieser Formel vorkommenden Dichte. Hierbei geht er von der Additivitätsformel von Grüneisen aus. Diese lautet:

$$\Delta = A\alpha + B(1-\alpha) + C\,[S]\,.$$

Hierin bedeuten: $[S]$ = Konzentration der Lösung in g-Äq./Liter, also die Normalität, α = Dissoziationsgrad, ABC = drei von $[S]$ und α unabhängige Konstante. Δ = der auf $[S] = 1$ bezogene relative Unterschied einer physikalischen Konstante der Lösung gegen das reine Lösungsmittel von gleicher Temperatur. Für α setzt Heydweiller ganz im Sinne der klassischen Theorie das Verhältnis μ/μ_0. Hierbei findet er, daß in vielen Fällen (bei der Dichte, der Lichtbrechung, der spez. Wärme) erfahrungsgemäß

---

[1]) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. [4] 30 (1909), 873; 37 (1912), 739; 41 (1913), 499; 42 (1913), 1273; Verh. d. d. Phys. Ges. 15 (1913), 821; 16 (1914), 722; Sitzungsber. d. naturf. Ges. zu Rostock. IV. (1912).

$C = 0$ zu setzen ist. Die Gleichung nimmt daher die einfachere Gestalt

$$\Delta = B + (A - B)\,a$$

an. In diesem Falle wird Δ eine lineare Funktion von a und es wird $\Delta = A$ für $a = 1$ und $\Delta = B$ für $a = 0$. A ist also der auf die Ionen bezügliche, B der auf die Molekeln bezügliche Wert von Δ. Um also die Ionenkonstante A zu erhalten, muß man eine Reihe zusammengehöriger Werte vom Δ, a und $[S]$ bestimmen. Die Ionenkonstante A wird dann entsprechend dem Additivitätsgesetz von Kohlrausch (siehe S. 154) in zwei Teile zerlegt, welche Heydweiller als die Ionenmoduln der betreffenden Eigenschaft (Dichte, Refraktion, spez. Wärme usw.) bezeichnet. Da nun bereits Lorenz-Lorentz die Additivität der Refraktionen für Mischungen und Lösungen beobachtet haben, so muß diese Additivität auch für die Ionen gelten. Für die Refraktion eines Liters einer Normallösung von der Masse $1000\,s$ ergibt sich so[1]):

$$\frac{1000\,s}{s}\,\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{1000\,s - M}{s_0}\,\frac{n^2-1}{n_0^2+2} + \frac{M}{s_1}\,\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\,.$$

Hierbei bezieht sich der Index 0 auf das Lösungsmittel, der Index 1 auf den gelösten Stoff vom Äquivalentgewicht M. Danach ergibt sich das Refraktionsäquivalent des gelösten Stoffes, berechenbar aus den beobachteten Werten für Dichte und Lichtbrechung s und n, s_0 und n_0 für Lösung und Lösungsmittel zu

$$R_1 = \frac{M}{s_1}\,\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} + 1000\,\frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{1000\,s - M}{s_0}\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\,.$$

Nunmehr setzt man die Dichte und Lichtbrechung einer wässerigen Normallösung, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, entsprechend obigen Formeln

$$s = s_0\left(1 + \frac{\Delta s}{100}\right) \quad \text{und} \quad n = n_0\left(1 + \frac{\Delta n}{100}\right).$$

Ferner für Wasser und Natriumlicht:

$$s_0 = 1\,, \qquad n_0 = \frac{4}{3}\,,$$

---

[1]) O. Wiener hat darauf aufmerksam gemacht (zitiert bei Heydweiller), daß im Nenner der drei Summanden die Zahl 2 durch drei verschiedene Konstanten ersetzt werden müßte, welche von der Form der Molekeln abhängen. Doch läßt sich dies bisher nicht durchführen.

also:

$$\frac{1}{s_0}\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}=\frac{7}{34}.$$

Dann ergibt sich:

$$R_1=\frac{7}{34}\{36{,}30\,\Delta n-10\,\Delta s+M\},$$

wobei $\frac{\Delta n}{100}$ gegen 1 vernachlässigt ist.

Für eine normale Ionenlösung treten in der vorstehenden Formel an Stelle von Δn und Δs die Werte der Ionenmoduln für Dichte und Lichtbrechung. Die sich damit ergebenden Werte von R_1 sollen mit Ar bezeichnet werden. Diese sind also die Ionenmoduln der Refraktion und zugleich die wirklichen Volume von 1 g Ion, mithin die wahren spezifischen Volume. Diese Werte sind von Heydweiller für eine große Zahl von Ionen ($H^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, F', Cl', Br', J', auch zweiwertige wie $Mg^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ u. a.) bestimmt worden. Durch Multiplikation mit dem Atomgewicht (Ionengewicht, Molekulargewicht) erhält man das Ionenvolum (in Molen), also den Wert, der oben mit Φ bezeichnet wurde.

Für lange Wellen setzt man[1]) anstatt des für Na-Licht geltenden Faktors $^7/_{34}=0{,}2060$, besser den Wert 0,2038.

Heydweiller[2]) bestimmt den Ionenmodul der Refraktion (Ar), der nach seiner Ableitung nichts anderes ist als das wahre spez. Ionenvolum. Er findet diese Refraktionsmoduln bei den verschiedenen Stoffen sehr angenähert als ganze Vielfache p einer kleinsten Zahl 0,292 (Stere), ein Verhalten, das sich auch für andere Eigenschaften in ähnlicher Weise ergab. Das Volum 0,292 cm^3 kann demgemäß als Einheitsvolum angesehen werden. Für Wasserstoff ergibt sich Ar als das Fünffache dieses Wertes. Durch Multiplikation mit der Masse des Wasserstoffatoms $1{,}6\cdot 10^{-24}$ g ergibt sich demgemäß das wahre Ionenvolum des Wasserstoffs zu

$$5\cdot 1{,}6\cdot 0{,}292\cdot 10^{-24}=2{,}37\cdot 10^{-27}\ cm^3.$$

---

[1]) Heydweiller, Verh. d. d. Phys. Ges. 16 (1914), 722.

[2]) Vgl. besonders Ann. d. Phys. (4) 41 (1913), 499; (4) 42 (1913), 1273; Sitzungsber. d. Naturf.-Ges. zu Rostock IV (1912), Verh. d. d. Phys. Ges. 16 (1914), 722.

Der fünfte Teil davon oder $0{,}467 \cdot 10^{-24}$ ccm ist demgemäß das elementare Einheitsvolum der Ionen nach Heydweiller. Unter Annahme der Kugelform ist sein Durchmesser

$$d = 2\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} 0{,}467 \cdot 10^{-24}} = 0{,}963 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Multiplikation dieser Zahl mit $\sqrt[3]{p}$ liefert dann die Ionendurchmesser für verschiedene Ionen. Die Werte von p sind für verschiedene einwertige Ionen:

$H^{\cdot}$,	$Li^{\cdot}$,	$Na^{\cdot}$,	$K^{\cdot}$,	$Ab^{\cdot}$,	$Ag^{\cdot}$,	$Cs^{\cdot}$,	F',	Cl',	Br',	J'.
5	6	8	15	20	23	28	(4)	23	35	55

Die vorstehenden Ausführungen gelten der Anwendung der Formel von Lorenz-Lorentz auf Ionen.

Von Smith[1]) ist vor einiger Zeit auf Grund der Clausius-Mosottischen Molekelraumformel und einiger Beziehungen der kritischen Daten, der interessante Satz abgeleitet worden, daß alle Stoffe bei ihrer kritischen Temperatur den gleichen Brechungsquotienten besitzen sollen, der 1,126 beträgt. Zu demselben Ergebnis ist Prud'homme[2]) gelangt, und ferner hat W. Herz[3]) kürzlich ähnliche Berechnungen angestellt. Hier ist der Versuch gemacht, die Frage der Lichtbrechung von den Grundsätzen der Regeln der übereinstimmenden Temperaturen aus zu behandeln.

Smith ging davon aus, daß das spezifische Brechungsvermögen eines Stoffes unabhängig von der Temperatur konstant sein soll. Demgemäß muß also sein

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_k},$$

worin n den Brechungsquotienten und d die Dichte bei einer beliebigen Temperatur bedeuten, während $n_k d_k$ die entsprechenden Größen bei der kritischen Temperatur sind. Wenn für einen Stoff n, d und d_k bekannt sind, ist n_k berechenbar. Smith fand diese Regel an 32 Beispielen, worunter 7 Gase und 25 Flüssigkeiten, bestätigt.

Die Übereinstimmung ist recht befriedigend. Herz legte sich die Frage vor, inwieweit die Forderung der Konstanz der Brechungs-

[1]) Smith, Proc. R. Soc. London 87 (1912), Ser. A. 366; vgl. auch Aubel, Physik. Zeitschr. 14 (1913), 302.

[2]) Prud'homme, Journ. de chim. phys. 11 (1913), 589.

[3]) W. Herz, Zeitschr. physik. Chem. 98 (1921), 175.

quotienten erhalten bleibt, wenn man obige Formel durch diejenige von Gladstone-Dale

$$\frac{n-1}{d}$$

ersetzt, die zwar der theoretischen Begründung entbehrt, jedoch viel einfacher ist. In der Tat erhielt Herz auf diese Weise für 17 Stoffe, deren kritische Dichte bekannt ist, für die *D*-Linie eine außerordentliche Konstanz, der berechneten Werte für n_k der in der Tat im Mittel bei etwa 1,126 liegt. Etwas größere Unterschiede treten auf, wenn der Brechungsquotient bei Zimmertemperatur größer als 1,41 ist. Es kommt dann dem größeren Brechungsquotienten eine größere Differenz des n_k-Wertes gegenüber dem Werte 1,126 zu. Doch sind auch hier die Abweichungen nicht allzu groß.

Weiter berechnet nun Herz nach dem Verhalten der Dichte bei der kritischen Temperatur zu dem bei Siedetemperatur, also gemäß den Regeln der übereinstimmenden Zustände (S. 29) den konstanten für alle Stoffe gleichen Wert des Brechungsquotienten bei Siedetemperatur n_s. Er ergibt sich zu

$$n_s = 1{,}335.$$

Dieser Wert läßt sich direkt nach der Formel von Lorenz-Lorentz kontrollieren und wird in der Tat bei 10 Stoffen in vorzüglicher Übereinstimmung damit gefunden. Der entsprechende Brechungsquotient beim Schmelzpunkte ergibt sich nach denselben Regeln zu

$$n_e = 1{,}391.$$

Eine Prüfung konnte wegen Mangel an Beobachtungsmaterial nicht durchgeführt werden, doch ergibt Essigsäure mit $d_e = 1{,}0516$ in der Tat den Wert $n_e = 1{,}379$.

Die vorstehend wiedergegebenen Befunde stellen einen äußerst interessanten Ansatz dar, die optischen Eigenschaften in das Gebiet der übereinstimmenden Zustände einzubeziehen.

Zweites Buch.

Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit.

Einleitung.

Im Vorstehenden ist die Lehre des von den Molekeln eingenommenen Raumes im Sinne der Gastheorie in der Form der Raumerfüllung entwickelt. Diese neue Darstellung beruht auf der Einführung einer genau definierten Größe ψ, welche den Namen Raumerfüllungszahl erhalten hat. Sie wird aus den Zustandsgleichungen gewonnen und enthält deren Aussagen in bezug auf die Volumkonstitutionsverhältnisse der Materie sozusagen in Reindarstellung. Sie ist es, welche den Vergleich mit der Ionenbeweglichkeit ermöglicht. Es wäre nun sachgemäß, hieran anschließend zunächst die Grundlagen der Ionenbeweglichkeit abzuhandeln, da es ja die Aufgabe dieser Schrift ist, diese beiden Größen miteinander zu vergleichen. Um jedoch den begonnenen Zusammenhang nicht durch die Beschreibung von Dingen zu stören, die mehr von methodischer als wesentlicher Wichtigkeit sind, so möge jetzt sofort der Abschnitt über Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit folgen. Es soll zunächst einfach vorausgesetzt werden, es seien uns die Mittel bekannt, um die Ionenbeweglichkeiten etwa aus den Grenzwerten des molaren Leitvermögens mit völliger Sicherheit zu bestimmen. Wir dürfen diese Voraussetzung um so eher machen, als sie historisch berechtigt ist. Man glaubte ja der Grenzwerte des molaren Leitvermögens und somit der Zahlen, welche die Ionenbeweglichkeiten darstellen, ganz sicher zu sein. Im folgenden werden wir sehen, daß diese Voraussetzung nicht ganz zutreffend ist, doch waren die Ionen-

beweglichkeiten, wie sich fernerhin zeigte, doch immerhin mit genügender Sicherheit bekannt, um die allgemeinen Ergebnisse zu gewinnen, welche jetzt im nachfolgenden besprochen werden. Diese sind durchwegs an den (in der Literatur) üblichen Werten über Ionenbeweglichkeiten abgeleitet worden. An den hier dargelegten Ergebnissen werden die neuen Werte in deren allgemeinen Zügen nichts ändern. Wohl aber wird die Einführung wirklich einwandfreier exakter Bestimmungsweisen von Ionenbeweglichkeiten die Fortsetzung der hier wiedergegebenen Forschungen in dem Sinne ermöglichen, daß man dann auch feinere Unterschiede, welche innerhalb der allgemeinen Regelmäßigkeiten auftreten, in Bearbeitung nehmen kann, während solchen Betrachtungen bisher immer wieder die Frage entgegenstand: Sind die Ionenbeweglichkeiten wirklich genau genug bestimmbar um so weit auf Einzelheiten einlassen zu dürfen. Aus demselben Grunde werden in dem nachfolgenden Abschnitt auch nur solche Schlüsse gezogen werden, für welche die bisherige Bestimmung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens und der Ionenbeweglichkeit einen genügend festen Boden bietet.

Raumerfüllung und Beweglichkeit einwertiger organischer Kationen.

Bereits Wegscheider zeigte[1]), daß organische Ionen, welche aus gleichviel Atomen aufgebaut sind und gleiche Wertigkeit und Ladung haben, im Mittel die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit besitzen. Da diese nach der Formel von Stokes (S. 197) dem Radius des Ions (verkehrt) proportional ist, so müssen ihnen auch gleiche Radien und gleiche Eigenvolume (im Mittel) zukommen. Ordnet man das Beobachtungsmaterial der einwertigen organischen Kationen (vgl. S. 16 u. fgde.) nach der Atomanzahl, so findet man dies in der Tat bestätigt[2]) und mit steigender Atomanzahl steigt Radius und Ionenvolum in regelmäßiger Weise an.

---

[1]) In einer, wie es scheint, viel zu wenig beachteten Arbeit. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien. 111 (1902), 441.

[2]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 105 (1919), 175.

Einwertige organische Kationen.

Mittelwerte.

1	2	3	4	5	6	7	8
Atomzahl	Zahl der Fälle[1])	V_0 Mittel	u_{25} Mittel	$\frac{1}{u}$	$\varrho=\frac{1}{u}89{,}54\cdot10^{-8}$ $\varrho\cdot10^8$	Φ Mittel	$\frac{\Phi}{V_0}$ Mittel
5	1	—	74,8	0,0133	1,19	4,41	
6	1	23,1	52,0	192	1,72	13,30	0,57
8	1	34,15	61,2	163	1,46	8,12	0,24
10	2	53,5	56,7	176	1,58	10,51	0,32
11	3	54,71	47,57	210	1.88	17,78	0,32
12	2	61,10	45,45	220	1,97	22,44	0,34
13	2	—	45,60	219	1,96	21,09	—
14	3	66,41	44,97	222	1,99	21,17	—
15	3	84,13	42,10	237	2,12	25,80	0,31
17	9	84,14	39,66	252	2,26	28,88	0,36
18	13	95,77	34,39	290	2,60	35,16	0,37
19	1	—	44,8	223	2,00	20,57	—
20	5	102,68	39,32	254	2,27	31,85	0,31
21	11	112,63	36,00	277	2,48	41,46	0,37
22	2	—	36,85	271	2,43	37,17	—
23	4	111,31	36,48	274	2,45	40,29	0,40
24	3	134,15	33,23	300	2,69	52,23	0,30
26	3	131,22	35,10	284	2,54	43,76	0,34
27	3	133,05	31,70	315	2,82	60,28	0,38
29	7	140,81	30,93	323	2,89	64,97	0,43
30	1	—	32,77	305	2,73	53,06	—
32	2	156,00	29,75	336	3,01	72,69	0,45
33	1	157,2	28,2	354	3,17	83,18	0,52
35	2	171,40	28,30	353	3,16	86,56	0,51
38	2	185,90	24,60	406	3,64	88,24	0,46
41	2	213,2	24,60	406	3,64	125,28	0,61
44	5	228,15	24,88	401	3,59	121,10	0,53
48	3	—	24,87	402	3,60	121,67	—
50	1	—	22,5	444	3,98	163,67	—
51	1	—	26,9	371	3,32	95,44	—
52	1	—	23,8	420	3,76	138,19	—

In der vorstehenden Tabelle sind die Mittelwerte einer Reihe von Volumeigenschaften einwertiger organischer Kationen in dieser Weise berechnet. In Spalte 1 befindet sich die Atomanzahl, d. h. die Anzahl der Atome, aus denen das Ion besteht; Spalte 2

[1]) Bezieht sich auf u und Φ.

enthält die Zahl der beobachteten Fälle, Spalte 3 die Mittelwerte der auf den abs. Nullpunkt bezogenen Volume des „Ionenkörpers" (siehe S. 4). Bei der Berechnung dieser Spalte waren vergleichsweise den aus Dichtebestimmungen ermittelten Volumen, durchwegs die nach der Formel von Kopp aus den Siedevolumen und der chemischen Konstitution berechneten Volumwerte gegenübergestellt worden. Es zeigte sich überall, wo dieser Vergleich möglich war, eine befriedigende Übereinstimmung. Demgemäß war es erlaubt, Koppsche Werte auch da zu verwenden, wo Dichtebestimmungen nicht vorlagen und ferner aus allen ermittelten Volumen (Dichte oder Kopp) die Mittelwerte zu ziehen. Diese sind in Spalte 3 angeführt. In der vierten Spalte stehen die be-

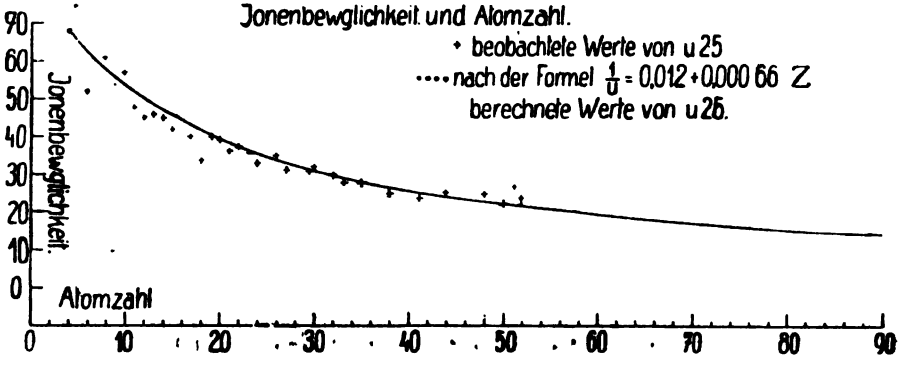


Fig. 3.

obachteten Ionenbeweglichkeiten, bezogen auf 25°, wie üblich in rez. Ohm angegeben. Weiter folgt in Spalte 5 der reziproke Wert der Ionenbeweglichkeit und in Spalte 6 der aus der Ionenbeweglichkeit nach der Formel von Stokes berechnete Ionenradius. Ferner folgen in Spalte 7 die daraus ermittelten Eigenvolume Φ der Ionen in der Lösung, und endlich ist in Spalte 8 die „Raumerfüllungszahl" gebildet. Trägt man die Ionenbeweglichkeiten der hier behandelten 102 organischen Ionen als Funktion der Atomanzahl, aus der sie bestehen, auf, so erhält man ein Kurvenbild, welches in Fig. 3 eingezeichnet ist. Die dazwischen gezeichnete Kurve läßt sich, wie wir sogleich sehen werden, berechnen. Ein Blick auf Tab. 1 ergibt, daß die Radien der hier behandelten Ionen außerordentlich regelmäßig mit der Atomanzahl ansteigen. Diese Regelmäßigkeit ist so groß, daß sich diese Radien, wie Fig. 4 (Linie I) zeigt, als Funktion der Atomanzahl durch eine Gerade

darstellen lassen. Die zweite in dieser Figur gezeichnete Linie (II) enthält die den Radien proportionale Größe $\frac{I}{u_{25}}$, die natürlich ebenfalls eine gerade Linie ist. Denn es ist

$$\varrho = \frac{I}{u_{25}} \cdot 89{,}54 \cdot 10^{-8} ,$$

also

$$\varrho = \frac{I}{u_{25}} \cdot \text{konst.}$$

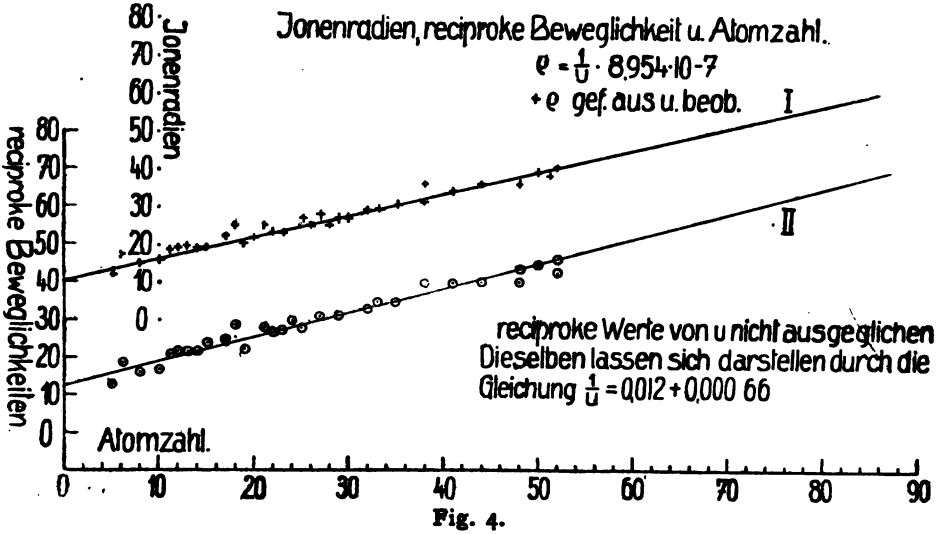


Fig. 4.

Da die reziproken Werte der Beweglichkeiten die Widerstände bedeuten, welche die Ionen bei ihrer Bewegung im Lösungsmittel erfahren, so kann man folgende Aussage machen.

Der Bewegungswiderstand der Ionen steigt ganz regelmäßig mit der Zahl der das Ion bildenden Atome.

Die Auswertung der Geraden ergibt sich zu

$$\frac{I}{u_{25}} = 0{,}012 + 0{,}00066\,z ,$$

worin z die Atomanzahl bedeutet. Nach dieser Gleichung ist die Gerade (II) in die Figur eingezeichnet. Da, wie oben erwähnt (S. 12), für 25°

$$\varrho = \frac{I}{u_{25}} 89{,}54 \cdot 10^{-8} ,$$

so lautet die Gleichung für die Radien als Funktion der Atomanzahl

$$\varrho = 89{,}54 \cdot 10^{-8} (0{,}012 + 0{,}00066\,z).$$

Hiernach ist in Fig. 4 die Linie I gezeichnet. Die Zahlenwerte von $\frac{1}{u_{25}}$ und ϱ sind in Tab. 2; Spalte 2 und 8, nach diesen Gleichungen berechnet.

Aus den reziproken Werten obiger Gleichung erhält man

$$u_{25} = \frac{1}{0{,}012 + 0{,}00066\,z},$$

wonach die Ionenbeweglichkeiten bei 25^0 berechnet sind. Diese Zahlenwerte sind in Fig. 1 eingezeichnet und in nachfolgender Tabelle, Spalte 3, eingetragen, die solcherart eine Idealisierung des Verhaltens der einwertigen organischen Kationen in bezug auf Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit darstellt.

Einwertige organische Kationen (idealisiert).

1	2	3	4	5	6	7	8
Atomzahl	$\frac{1}{u}$	u	$\frac{1}{u}\cdot 123{,}1$	$\left(\frac{123{,}1}{u}\right)^3 = \Phi$	Aus der Stere V_0 ber.	ψ ber.	$\varrho = \frac{1}{u}\cdot 89{,}54\cdot 10^{-6}$
4	0,0146	68,4	1,70	5,59	20	0,27	1,30
6	0,0159	62,8	1,96	7,53	30	0,25	1,42
8	0,0173	57,8	2,13	9,66	40	0,24	1,55
10	0,0186	53,76	2,29	12,01	50	0,24	1,67
12	0,0199	50,25	2,45	14,71	60	0,25	1,78
14	0,0212	47,16	2,61	17,78	70	0,25	1,90
16	0,0226	44,24	2,78	21,48	80	0,27	2,02
18	0,0239	41,84	2,94	25,41	90	0,28	2,14
20	0,0252	39,68	3,10	29,79	100	0,29	2,26
22	0,0265	37,73	3,26	34,65	110	0,32	2,37
24	0,0278	35,97	3,42	40,00	120	0,33	2,49
26	0,0292	34,24	3,59	46,27	130	0,36	2,61
28	0,0305	32,87	3,75	52,73	140	0,38	2,73
30	0,0318	31,44	3,91	59,78	150	0,40	2,85
32	0,0331	30,21	4,07	67,42	160	0,42	2,96
34	0,0344	29,06	4,23	75,69	170	0,45	3,08
36	0,0358	27,93	4,41	85,77	180	0,48	3,21
38	0,0371	26,95	4,57	95,44	190	0,50	3,32
40	0,0384	26,04	4,73	105,82	200	0,53	3,44
42	0,0397	25,18	4,89	116,93	210	0,56	3,55
44	0,0410	24,39	5,05	128,79	220	0,59	3,67
46	0,0424	23,58	5,22	142,24	230	0,62	3,80
48	0,0437	22,88	5,38	155,72	240	0,65	3,91
50	0,0450	22,22	5,54	170,03	250	0,68	4,03

Der Mittelwert der Raumerfüllungszahlen ergibt sich für alle 95 Ionen dieser Gruppe, an denen diese Zahl bestimmt werden konnte (unter Berücksichtigung der Zahl der Fälle), zu

$$\bar{\psi} = 0{,}388.$$

Man wird also im Mittel für die ganze Reihe der einwertigen organischen Kationen rund

$$\bar{\psi} = 0{,}4$$

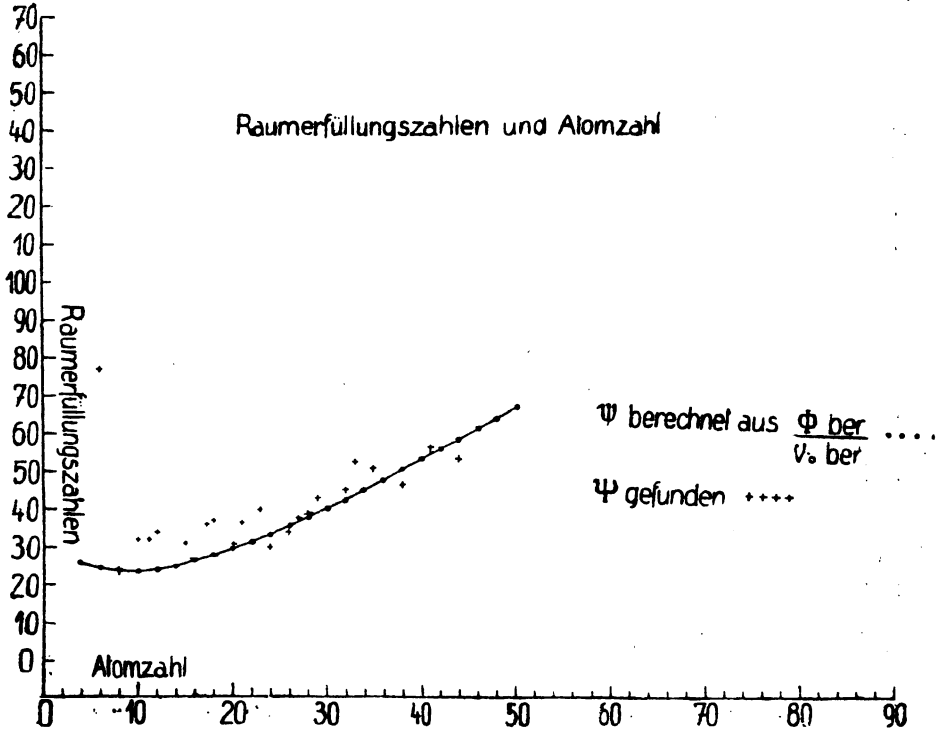


Fig. 5.

setzen dürfen. Das entspricht einer Raumerfüllung, wie es die Betrachtungen von Clausius und Jäger über die Zustandsgleichungen nichtidealer Stoffe fordert, und ist etwas kleiner, als sie nach der Gleichung von Reinganum sein sollte (diese fordert in Verbindung mit van der Waals 0,42) (vgl. S. 46). Im einzelnen erkennt man jedoch aus der nach Atomzahlen geordneten Tabelle auf S. 80, daß auch die Raumerfüllungszahlen mit steigender Atomzahl sich ganz regelmäßig ändern und zwar zunehmen. Die

Werte der Raumerfüllungszahlen gruppieren sich recht gut um eine regelmäßig nach oben gekrümmte Kurve, die in Fig. 5 verzeichnet ist, und die sich ebenfalls berechnen läßt. Zunächst ist der Ioneneigenraum ableitbar.

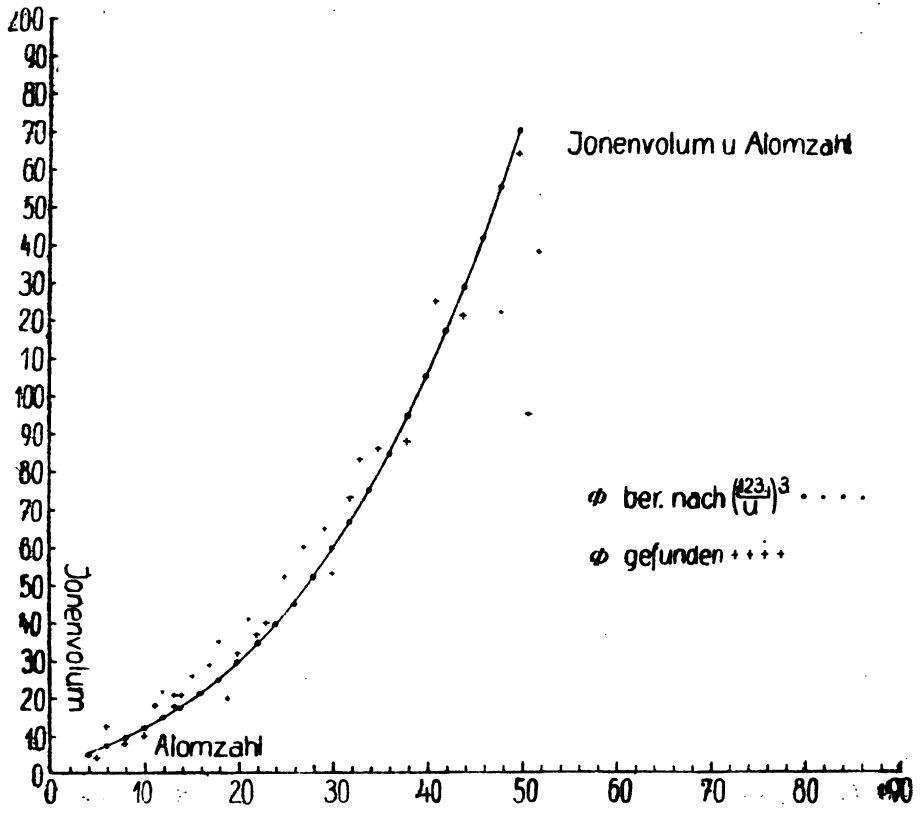


Fig. 6.

Der Eigenraum Φ der Ionen ist, wie früher dargelegt, gegeben durch die durch Lorenz zu diesem Zwecke umgeformte Formel von Stokes-Einstein

$$\Phi = \left(\frac{123,1}{u_{25}}\right)^3,$$

worin u_{25} die empirisch gefundene Ionenbeweglichkeit bedeutet. Es wird mithin, wenn u_{25} als eine Funktion von z gegeben ist:

$$\Phi = [123,1\ (0,012 + 0,00066\ z)]^3.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte sind in Fig. 6 eingetragen und mit den aus den einzelnen Ionenbeweglichkeiten erhaltenen zusammengestellt. Die Zahlenwerte für Φ sind in der Tabelle auf S. 80 verzeichnet.

Für die Volume des Ionenkörpers, die in Fig. 7 enthalten sind, ergibt sich die sehr bemerkenswerte Tatsache, daß diese als Funktion der Atomzahlen recht genau durch eine gerade Linie dargestellt werden können, welche bei ihrer Extrapolation be-

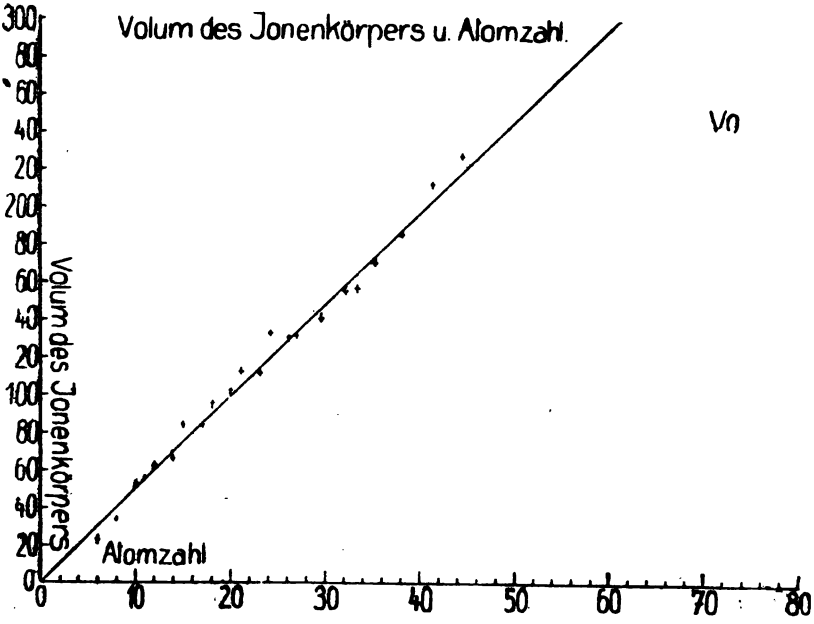


Fig. 7.

merkenswerterweise durch den Nullpunkt des Koordinatensystems (Atomzahl $z = 0$; Volum $V_0 = 0$) hindurchgeht.

Daraus ergibt sich weiter, daß diese Volume, von denen bereits oben erwähnt ist, daß sie nach dem Koppschen Volumgesetz berechenbar sind, gleichzeitig dem Sterengesetz von Schröder[1]) gehorchen. Das Schrödersche Sterengesetz ist nicht so gut begründet wie das Koppsche Gesetz, doch zeigt es sich vielfach, besonders bei einzelnen Gruppen von bestimmten Verbindungen

[1]) Vgl. über das Schrödersche Sterengesetz. Smiles-Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. Dresden u. Leipzig 1914. S. 26.

anwendbar. Von Gruppe zu Gruppe wechselt die Größe der Stere recht oft, wodurch es seine Allgemeingültigkeit verliert. Ist aber einmal eine solche „Sterengruppe" gefunden, so wird das Gesetz erfahrungsgemäß recht gut anwendbar. Da nun die hier behandelten Ionen durchwegs Stickstoffderivate oder deren Analoge (S, As, Sb usw.) und schließlich mehr oder minder einfach substituierte Ammonium- (Stibonium- usw.) Basen sind, so ist der Befund, daß hier eine gemeinsame Stere vorhanden ist, nicht weiter befremdlich. Die Stere kann als mittleres Atomvolum aller in Betracht kommenden Elemente der Gruppe aufgefaßt werden. Im vorliegenden Fall berechnet sich V_0 aus

$$V_0 = \sigma z \ ,$$

worin σ die Stere und z die Atomzahl bedeutet. Der mittlere Sterenwert ist im vorliegenden Falle rund

$$\sigma = 5 \ .$$

Mithin ist

$$V_0 = 5z \ .$$

Hieraus und aus den Werten für Φ ergibt sich die Gleichung der Raumerfüllungszahlen[1])

$$\frac{\Phi}{V_0} = \psi = \frac{[123{,}1\,(0{,}012 + 0{,}00066\,z)]^3}{5z} \ .$$

Diese Werte sind in Fig. 6 als Kurve aufgetragen und mit den aus den Einzelbeobachtungen ermittelten verglichen. Die Zahlenwerte für ψ sind in Tab. 8 verzeichnet.

Alle diese Vergleiche fallen recht befriedigend aus, was für die große Regelmäßigkeit der (mittleren) Verhältnisse bei den einwertigen organischen Kationen spricht. Der Einfluß der chemischen Konstitution ist bei allen diesen Vorgängen durch die Mittelung aller der für gleiche Atomanzahlen geltenden Werte der verschiedensten chemischen Verbindungen ausgeschaltet. Es wird also hier das Verhalten eines „idealen physikochemischen Körpers" (S. 31) betrachtet.

Der Mittelwert der Raumerfüllungszahlen der Ionen aus 4 bis 50 Atomen aus den nach obigen Formeln berechneten Werten ergibt sich zu

$$\psi = 0{,}400 \ .$$

[1]) Über den Ersatz dieser Gleichung durch eine allgemeinere und besser begründete vgl. S. 48 dieses Buches.

Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit der einwertigen organischen Anionen.

Die einwertigen organischen Anionen[1]) verhalten sich anders als die einwertigen organischen Kationen, deren Regelmäßigkeiten oben behandelt sind. Es zeigt sich hier zwar auch ein regelmäßiger Verlauf dieser Zusammenhänge, aber zum Unterschiede verlaufen die Radien dieser Ionen mit der Atomanzahl nicht linear. Infolgedessen war es nicht möglich, sie durch eine einfache Interpolationsformel wiederzugeben, und demgemäß ließen sich auch die übrigen Beziehungen nicht in der früher eingeschlagenen Weise rechnerisch erfassen.[2]) Nur das Volum der Ionenkörper ist demjenigen der einwertigen organischen Kationen analog. Es gehorcht wie dieses (außer dem Koppschen Gesetz) dem Schröderschen Sterengesetz. Die Stere ergibt sich zu

$$\sigma = 5{,}75.$$

Die Sterenformel lautet wie früher

$$V_0 = \sigma z \ ,$$

worin V_0 das Volum auf den absoluten Nullpunkt bezogen, σ die Stere und die Zahl der den Ionenkörper zusammensetzenden Atome bedeutet. Die Beweglichkeiten und ihre reziproken Werte wurden graphisch aufgetragen und von Hand durch Hindurchlegen einer passenden Kurve interpoliert. Aus den hierbei abgelesenen Werten wurden dann rückwärts die Ionenbeweglichkeiten berechnet, und hieraus ergaben sich die Molvolume Φ der Ionen, die zusammen mit dem Volum V_0 nach der Gleichung

$$\frac{\Phi}{V_0} = \psi$$

die Raumerfüllungszahlen liefern. Alle diese Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle (S. 86) enthalten. In Kolonne 1 sind die Atomanzahlen z angegeben. Kolonne 2 enthält mit n bezeichnet die Zahl der beobachteten Fälle. In 3 und 4 sind unter V_0' die aus der Dichte bestimmten Volume der Ionenkörper mit

[1]) R. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920), 147.

[2]) Das Beobachtungsmaterial über die hier behandelten Ionen findet sich zusammengestellt in der Arbeit von R. Lorenz und I. Posen, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 265.

V_0 den nach der Sterenformel berechneten verglichen. Die Kolonnen 5 und 6 enthalten unter u_{25}' die beobachteten mittleren Beweglichkeiten, und unter u_{25} dieselben graphisch ausgeglichen und interpoliert. Kolonne 7 enthält die Werte von Φ aus u_{25} berechnet und in 8 sind die Raumerfüllungszahlen eingetragen.

1	2	3	4	5	6	7	8
z	n	V_0'	V_0	u_{25}'	u_{25}	Φ	φ
3	1	—	18	64,2	53,2	12,0	0,666
4	1	25,3	23	54,3	48,8	16,0	0,695
7	7	58,9	42	40,6	40,8	27,5	0,654
8	2	51,8	48	38,6	38,9	32,0	0,666
9	3	—	54	41,8	37,3	36,0	0,666
10	3	68,9	60	36,6	35,9	40,0	0,666
11	11	84,8	67	34,2	35,2	43,0	0,641
12	1	—	73	44,3	33,9	48,0	0,657
13	4	72,5	80	33,8	32,9	52,5	0,656
14	7	94,8	86	33,1	32,1	56,5	0,656
15	5	89,0	92	36,2	31,3	61,0	0,663
16	8	87,9	98,5	32,1	30,7	65,0	0,659
17	6	103,55	104	32,1	29,9	69,0	0,663
18	8	109,9	110	30,5	29,5	73,0	0,663
19	2	115	116	31,1	28,8	78,0	0,672
20	1	—	122	28,8	28,3	82,5	0,676
21	1	—	128	32,1	27,8	87,0	0,679
22	1	—	134	26,1	27,3	91,5	0,687
24	1	—	145,5	28,9	26,7	99,5	0,683
28	1	—	170	25,8	25,3	116,0	0,682
37	1	—	223,5	25,4	23,8	138,5	0,700
40	2	—	242	24,3	23,6	143,0	0,590

Zum Vergleich sind die in dieser Tabelle aufgeführten mittleren Beweglichkeiten mit den graphisch ausgeglichenen in Fig. 8 verzeichnet.

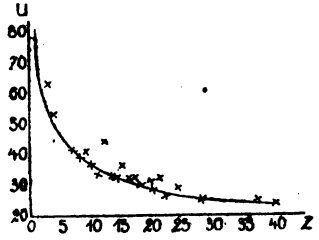


Fig. 8.

Außerordentlich bemerkenswert ist, daß, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, die Raumerfüllungszahlen in dieser Gruppe von Ionen konstant sind. Man kann von hier aus und unter Zugrundelegung des Sterengesetzes alle Verhältnisse dieser Gruppe und also auch die

Ionenbeweglichkeiten im Mittel vorausberechnen; doch sei davon abgesehen, diese Berechnungen hier besonders anzuführen.

Die Tatsache, daß die Reihe der Anionen konstante Raumerfüllungszahlen ergibt, während sie bei der Reihe der Kationen steigen, ist außerordentlich bemerkenswert. Eine Deutung dafür könnte darin gefunden werden, daß bei den Kationen die Kerne hervortreten, die Anionen von den kreisenden Elektronen umgeben sind.

Mehrwertige organische Ionen.

Die beobachteten Beweglichkeiten der zweiwertigen organischen Kationen liegen, wie die Tabelle auf S. 18 zeigt, noch durchwegs innerhalb der vorausberechneten Grenzen diese Ionen verhalten sich daher bezüglich der Raumerfüllungszahlen noch normal. Als Mittelwert ergibt sich

$$\psi = 0{,}52.$$

Das Beobachtungsmaterial ist zu klein, um weitere Schlüsse ziehen zu können. Es ergibt sich hingegen die Tatsache, daß mit steigender Wertigkeit die beobachteten Beweglichkeiten der organischen Ionen sehr nahe an oder sogar unterhalb der unteren berechneten Grenze liegen. Dies zeigt sich bei den Anionen schon bei den zweiwertigen (Oxalsäurereihe), und weiter bei den mehrwertigen.[1]) Diese Ionen wandern also so, als ob sie zu groß wären (vgl. hierüber auch die Hydratationsfrage S. 234). Ferner ist eine sehr merkwürdige Tatsache hervorzuheben, welche einen Unterschied zwischen Kationen und Anionen betrifft, und der einen Einfluß der Ladung auf die Wanderungsgeschwindigkeit erkennen läßt. Bereits Wegscheider[2]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß die direkt gefundene Beweglichkeit, die bei gleicher Atomzahl der Anzahl der Ladungen proportional sein sollte, von den einwertigen zu den zweiwertigen Kationen nicht im Verhältnis von 1:2 steht, sondern nur von 1:1,78. Auf gleiche Reibung, also beidemal auf Einwertigkeit bezogen, ergibt sich beispielsweise

Atomzahl	Beweglichkeiten	
	einwertige Kationen	zweiwertige Kationen
18	38,5	34,7
23	34,2	32,6

[1]) Rich. Lorenz und Posen, Fußnote 2, S. 85.
[2]) Fußnote 1, S. 76.

Die zweiwertigen Kationen haben also, nach Stokes berechnet, bei gleicher Atomanzahl ein größeres Volum als die einwertigen. Wohlgemerkt kann es sich hierbei um ein scheinbares Volum handeln (vgl. hierüber S. 221). Sehr anschaulich treten diese Verhältnisse in folgender, von Lorenz[1]) zusammengestellten Tabelle hervor, die jedoch nicht nach Volumen, sondern nach Radien geordnet ist, wie sie sich direkt aus der Formel von Stokes ergeben.

Atomzahl	$R_D \cdot 10^8$	$R^{\cdot} \cdot 10^8$	$R^{\cdot\cdot} \cdot 10^8$	$R' \cdot 10^8$	$R'' \cdot 10^8$
7	0,99	1,49	—	—	—
10	1,47	1,67	—	—	—
14	1,18	1,90	2,24	2,78	3,13
15	1,90	1,96	—	—	—
17	—	2,08	2,42	2,99	3,35
18	1,92	2,14	—	3,04	3,40
19	1,69	2,20	—	—	—
20	—	2,26	2,60	3,16	3,58
23	—	2,43	2,78	—	—
24	—	2,49	—	3,31	3,67
30	—	—	—	3,61	3,94

In der zweiten Kolonne unter $R_D \cdot 10^8$ sind hier die aus den Diffusionskoeffizienten nach der Formel von Einstein (vgl. S. 204) berechneten Radien neutraler Molekeln der betreffenden Atomanzahlen eingetragen. Sie sind, wie ersichtlich, scheinbar am kleinsten. Weiter wachsen sie bei gleicher Atomanzahl mit steigender Ladung zunächst mit positiver und dann mit negativer. Eine befriedigende Erklärung für dieses sehr bemerkenswerte Verhalten hat sich bisher noch nicht finden lassen.[2]) Die später zu besprechende Theorie von Born (vgl. S. 221), umfaßt diese Erscheinung noch nicht.

Anorganische Komplexionen.

Zum Zwecke der Prüfung, ob die Beziehungen zwischen Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit auch für anorganische

[1]) Veröffentlicht bei Born, Zeitschr. f. Phys. 1 (1920), 221, S. 247.

[2]) Vgl. jedoch einen kürzlich in dieser Richtung gemachten Versuch von Fajans, Naturwissenschaften 9 (1921) 728, der vielleicht einige Wahrscheinlichkeit für sich hat, siehe auch S. 265 dieses Buches.

Komplexionen gültig sind, sind eigene Bestimmungen des Leitvermögens und der Überführungszahlen einiger sog. Wernerscher Salze durchgeführt worden.[1]) Das Verfahren, den Vergleich bei diesen Stoffen durchzuführen, ist wegen des Umstandes, daß es nicht möglich ist, das Volum des Ionenkörpers rechnerisch zu ermitteln, ein von dem früheren (vgl. z. B. S. 78 u. 83) etwas abweichendes.[2]) Zunächst wird der von den Molekeln des Komplexsalzes eingenommene Raum aus Dichtebestimmungen an den Salzen ermittelt. Die bei gewöhnlicher Temperatur ermittelten Dichten der Salze werden auf den abs. Nullpunkt extrapoliert. Die reziproken Werte davon ergeben mit dem Molekulargewicht (Formelgewicht) des Salzes multipliziert den Molenraum. Um hieraus den Eigenraum der Mole zu ermitteln, benutzt man nunmehr die kinetischen Grenzen (S. 39) in der Annahme, daß er auch bei diesen Salzen innerhalb derselben liegen müsse. Man erhält also für jedes Salz zwei Grenzwerte für den von seinen Molekeln eingenommenen Raum im festen Zustande, die mit Φ_1 und Φ_2 bezeichnet werden sollen.

In einer Reihe von Arbeiten hat A. Heydweiller[3]) das Problem behandelt, die Größe der Ionen auf optischem Wege zu bestimmen. Als ein bedeutsames Resultat dieser Arbeiten ergab sich eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Molenеigenraum eines Elektrolyten sich additiv aus den Räumen seiner Ionen zusammensetzt (S. 70). Für KCl läßt sich dies beispielsweise in der Form ausdrücken:

$$\Phi_{KCl} = \Phi_{K+} + \Phi_{Cl-} .$$

Kennt man daher Φ und den Raum eines Ions, so kann man den des anderen leicht berechnen. Heydweiller hat den Ionenraum für die häufigsten elementaren Kationen und Anionen ermittelt. Da bei den hier untersuchten anorganischen Komplexsalzen nur Chloride und Bromide vorlagen, war der Weg zur Berechnung der

---

[1]) Rich. Lorenz und J. Posen, Konstitutionsbestimmung von komplexen Salzen durch Überführung und Leitvermögen. Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 95 (1916), 340. Bestimmung der Beweglichkeit einiger anorganischer Komplexionen. Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 96 (1916) 81.

[2]) Rich. Lorenz und J. Posen, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 96 (1916), 217.

[3]) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. [4] 41 (1913), 499ff.; 42 (1913), 1273. Verh. d. d. Phys. Ges. XVI. Jahrg. 14 (1914), 722.

Ionenräume daher ein sehr einfacher. Von den beiden auf das Mol des Komplexsalzes bezüglichen Grenzwerten Φ_1 und Φ_2 brauchte nur der von Heydweiller bestimmte Wert für Φ_{Cl^-} bzw. Φ_{Br^-} abgezogen werden, um nach den Gleichungen

$$\Phi_1 = \Phi_{j1} + \Phi_{Cl^-} \text{ (bzw. } \Phi_{Br^-}) ,$$

$$\Phi_2 = \Phi_{j2} + \Phi_{Cl^-} \text{ (bzw. } \Phi_{Br^-})$$

zwei Grenzwerte für den Ioneneigenraum, der mit Φ_j bezeichnet ist, zu erhalten.

Die benutzten Werte sind[1])

$$\Phi_{Cl^-} = 6{,}59 \quad \text{und} \quad \Phi_{Br^-} = 10{,}07.$$

Bei dieser Berechnung ist allerdings vorausgesetzt, daß die Größen Φ_j bzw. Φ_{Cl^-} und Φ_{Br^-} von der Temperatur unabhängig sind, weil die soeben erwähnten Heydweillerschen Werte bei 18° ermittelt wurden. In Ermangelung genauerer Kenntnisse muß dies jedoch vorläufig angenommen werden.[2])

Aus dem Ioneneigenraum Φ_j berechnet sich dann der Ionenradius ϱ aus der Gleichung

$$\Phi_j = \frac{4}{3} \pi \varrho^3 N_0$$

---

[1]) Heydweiller, Verh. d. d. Phys. Ges. XVI. Jahrg. 14 (1914), 724. Die neueren Heydweillerschen Werte sind $Cl' = 7{,}916$ und $Br' = 11{,}274$, doch wird hierdurch an den hier angeführten Tatsachen nichts Wesentliches geändert.

[2]) Solcher Art sind diese Berechnungen mit der Frage verknüpft, ob die Heydweillerschen Betrachtungen einwandfrei sind. Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß im Falle Cl^- und Br^- die von Heydweiller angegebenen und von uns benutzten Werte innerhalb der molekularkinetischen Vorstellungen über die Raumerfüllung liegen, da man nach diesen zu ähnlichen Werten der Raumerfüllung von Cl^- und Br^- gelangt, wenn man sie auf Ionen anwendet. Bildet man aus dem Atomvolum von Chlor und Brom beim absoluten Nullpunkt (V_0) und dem von Heydweiller angegebenen Werte für Φ das Verhältnis, so ergibt sich für

$$\psi_0 \text{ für Chlor } \frac{6{,}59}{18{,}66} = 0{,}35 ,$$

$$\psi_0 \text{ für Brom } \frac{10{,}07}{23{,}45} = 0{,}43$$

und man sieht, daß diese Werte innerhalb unserer Grenzen für die Raumerfüllung liegen (S. 38). Übrigens hat schon Heydweiller auf den Zusammenhang bei Chlor mit dem Radius, der sich aus der inneren Reibung des Gases berechnet, hingewiesen.

zu

$$\varrho = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N_0}\Phi_j},$$

worin N_0 die Avogadro-Loschmidtsche Zahl der Molekeln im Mol ist, und wobei die Kugelform derselben vorausgesetzt ist.

Dieser Radius ist in die Gleichung von Stokes

$$U = \frac{K}{6\pi\varrho\eta N_0}$$

einzusetzen.

U = Geschwindigkeit eines Teilchens unter dem Einfluß der Kraft K/N_0; η = Koeffizient der inneren Reibung.

Die Ionenbeweglichkeit ist (S. 127) unabhängig von der Wertigkeit definiert zu

$$u = UF,$$

worin F die Konstante des Faradayschen Gesetzes ist und somit erhält man die Gleichung

$$u = \frac{K \cdot F}{6\pi\varrho\eta N_0}.$$

Hieraus ergibt sich nach Einsetzen der Zahlengrößen (vgl. S. 12)

$$u_{25} = \frac{1}{\varrho} 89{,}54 \cdot 10^{-8}$$

oder nach Einsetzen der Werte für ϱ

$$u_{25} = \frac{123{,}1}{\sqrt[3]{\Phi_j}}.$$

Da, wie gesagt, zwei Grenzwerte für Φ_j berechnet wurden, so erhält man hieraus zwei Grenzwerte u_1 und u_2 für die Ionenbeweglichkeit bei 25^0, und diese müssen mit den experimentell bestimmten Ionenbeweglichkeiten u verglichen werden.

Der Vergleich der elektrochemisch gemessenen Beweglichkeiten mit den aus der Dichte berechneten ist in der folgenden Tabelle durchgeführt. Es finden sich dort in den Vertikalspalten nacheinander angegeben: Die Formel des Ions; das Ionengewicht, worunter das der Formel des Ions entsprechende Formelgewicht verstanden wird; die Zahl der Atome, aus denen sich das Ion zusammensetzt; der Molenraum der zugehörigen Verbindung beim

absoluten Nullpunkt V_0; die obere Grenze für die berechnete Beweglichkeit u_1; die elektrochemisch gemessene Beweglichkeit u; die untere Grenze für die berechnete Beweglichkeit u_2 alles bei 25°.

Ion	Ionengewicht	Zahl d. Atome	V_0	u_1	u	u_2	ψ
$Co(NH_3)_6^{+++}$	161	25	Chlorid: 152,0	46,8	31,4	27,1	0,32
$Co(NH_3)_5\,Cl^{++}$	168	22	„ 142,7	43,6	34,0	27,2	0,45
$Co(NH_3)_5\,Br^{++}$	224	22	Bromid: 150,5	47,4	31,6	27,3	0,53
$Co(NH_3)_5\,(NO_2)^{++}$ . .	190	24	Chlorid: 141,0	43,9	31,7	27,4	0,51
trans $Co(NH_3)_4(NO_2)_2^{+}$	218	23	„ 132,4	41,4	34,6	27,3	0,39
cis $Co(NH_3)_4(NO_2)_2^{+}$ . .	219	23	„ 131,0	41,5	34,1	27,4	0,41
$CoPy_4Cl_2^{+}$	446	47	„ 295,8	29,3	(25)	20,0	0,43
Co en_3^{+++}	239	37	„ 233,8	36,4	22,5	23,0	0,78
cis Co $en_2(NH_3)_2^{+++}$ . .	215	33	„ 190,0	40,6	24,8	24,8	0,75
$Pt(NH_3)_4^{++}$	262	17	„ 115,9	49,1	37,8	29,5	0,41
Pt en_2^{++}	315	25	„ 153,7	42,0	32,0	26,7	0,46
trans $PtPy_2(NH_3)_2^{++}$ . .	387	31	„ 208,1	36,3	25,8	23,7	0,58
$PtPy_4^{++}$	511	45	„ 297,7	31,1	21,0	20,8	0,72
						Mittel:	0,53

Aus der Tabelle geht hervor, daß für alle untersuchten Salze die elektrochemisch gemessenen Beweglichkeiten innerhalb der vorausberechneten Grenzbeweglichkeiten liegen. Die kleine Abweichung des $\{Co\,en_3\}^{+++}$ liegt innerhalb der Fehlergrenze der Messungen und Berechnungsweise. Es ist also aus der Tabelle die Folgerung zu ziehen, daß für diese Komplexionen die Stokessche Formel im großen und ganzen Gültigkeit besitzt. Auf die Anwendbarkeit der Stokesschen Formel scheint bei derartigen Ionen weder das Ionenvolum, noch die räumliche Struktur, noch die Wertigkeit einen ausschlaggebenden Einfluß zu haben, denn es gehorchen ihr in gleicher Weise z. B. die Ionen $Pt(NH_3)_4^{++}$ und $Pt(Py)_4^{++}$, deren Ionenraum sich fast um das Vierfache unterscheidet. Auch zeigt sich kein Unterschied zwischen der relativen Lage der Beweglichkeitswerte der verschiedenwertigen Ionen. Ebensowenig zeigen die Platinsalze, denen Werner eine Anordnung der Atomgruppen in der Ebene zuschreibt, ein anderes Verhalten als die oktaedrisch gebauten Kobaltiake. Es scheint daher, daß für die hier behandelten Gesetzmäßigkeiten der räumliche Bau der Ionen keine wesentliche Rolle spielt.

Wie ersichtlich, liegen alle ψ-Werte nicht sehr weit voneinander entfernt, das Mittel ist

$$\psi = 0{,}53.$$

Dies liegt in dem Bereich, der in der Zusammenstellung (S. 38) durch die Zustandsgleichung von Reinganum gekennzeichnet wird.

Eine andere Regelmäßigkeit, die auch bei organischen Ionen vorkommt (S. 76 u. fgde.), findet sich hier ebenfalls. Ordnet man die Kobalt- und Platinsalze beide nach ihrem Molenraum beim absoluten Nullpunkt, so findet man, daß mit steigendem Molekularvolum der Wert von ψ_0 fällt.

	V_0	ψ	Φ_j
$[Co\,en_3]\,Cl_3$	233,8	0,78	38,6
cis $[Co\,en_2(NH_3)_2]\,Cl_3$	190,0	0,75	27,7
$[Co(NH_3)_6]\,Cl_3$	152,0	0,53	18,2
$[Co(NH_3)_5Br]\,Br_2$	150,5	0,53	17,5
$[Co(NH_3)_5Cl]\,Cl_2$	142,7	0,42	22,5
$[Co(NH_3)_5(NO_2)]\,Cl_2$	141,0	0,51	22,0
trans $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]\,Cl$	132,4	0,39	26,5
cis $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]\,Cl$	131,0	0,41	26,2
$[PtPy_4]\,Cl_2$	297,7	0,72	61,2
trans $[PtPy_2(NH_3)_2]\,Cl_2$	208,1	0,58	38,8
$[Pt\,en_2\,Cl_2]$	153,7	0,46	25,2
$[Pt(NH_3)_4]\,Cl_2$	115,9	0,41	15,8

Unter Φ_j sind die Ionenräume (berechnet nach die aus der Gleichung von folgender Raumerfüllungszahl) van der Waals für die verschiedenen Kationen zusammengestellt; wie man sieht, gilt die gleiche Regelmäßigkeit, die man bei den Molenräumen findet, nicht für die Ionenräume. Man kann für diese Salze den Satz aussprechen: Die Raumerfüllung sinkt mit steigendem scheinbaren Volum.

Die Beweglichkeit der beiden Aquosalze fällt vollkommen aus den Grenzen heraus, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

	u_1	u	u_2
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{+++}$	24,5	7,2	14,0
$[Co(NH_3)_4(N_2O)_2]^{+++}$	25,1	10,9	14,3

Die Tabelle bezieht sich auf 0,6°. In die Stokessche Formel ist für die innere Reibung $\eta = 1747{,}10^{-5}$ und $v_{Cl^-} = 41{,}0$ gesetzt.

Einfache anorganische Ionen.

Schon eine einfache Überschlagsrechnung ergibt, daß die Theorie der Vorausberechnung der Ionenbeweglichkeit bei den einfachen anorganischen Ionen, insbesondere bei den elementaren versagt.[1]) Zwischen den elementaren Ionen mit ihren kleinen Atomvolumen und den komplexen anorganischen und den großen organischen Ionen liegt das Zwischengebiet der einfacher zusammengesetzten anorganischen Anionen, welche, wie z. B. NO_3^-, immerhin aus vier Atomen gebildet sind. In der Formel von Stokes steckt eine gewisse Voraussetzung über die relative Größe der wandernden Kugeln. Wenn daher ein kleines Atom bzw. Ionenvolum die Ursache der Unstimmigkeit ist, so müßte sich in diesem Zwischengebiet der Übergang finden. Es wäre daher von Interesse, die Ionenbeweglichkeiten der einfacher zusammengesetzten anorganischen Ionen neben denen der elementaren zu berechnen. Dazu ist aber zu bemerken, daß bis jetzt kein Mittel zur Verfügung steht, die Volume der gewöhnlichen anorganischen Ionen zu berechnen, da für die einfachen anorganischen Salze eine Additivität im Sinne des Koppschen Gesetzes nicht besteht. Bekanntlich ist z. B. das Volum des KCl kleiner als das des Kaliums allein. Hingegen hat Heydweiller eine Reihe Ionenvolume auf optischem Wege berechnet. Es bleibt also nur übrig, sich bei diesen Berechnungen auf die von Heydweiller angegebene Grundlage zu beschränken.

Die Vorausberechnungen werden in der folgenden Weise vorgenommen. Handelt es sich z. B. um die Berechnung der Beweglichkeit von NO_3^-, so wird die Gleichung

$$\Phi_{KNO_3} = \Phi_{NO_3} + \Phi_{K^+}$$

zugrunde gelegt, worin Φ den Molareigenraum bzw. Ioneneigenraum bedeutet. Für Φ_{KNO_3} erhält man aus dem auf den absoluten Nullpunkt extrapolierten Molenraum V_0 von KNO_3 die beiden Grenzwerte Φ_1 und Φ_2, je nachdem man die van der Waalssche Raumerfüllung oder die der tetraedrischen Packung zugrunde legt. Von Φ_1 bzw. Φ_2 wird $\Phi_{K^+} = 4{,}01$ nach Heydweiller abgezogen, woraus sich die beiden Grenzwerte für $\Phi_{NO_3^-}$ ergeben, die wie oben

---

[1]) Rich. Lorenz und J. Posen, m. 96 (1916), 231.

(S. 15), mit Φ_{j1} und Φ_{j2} bezeichnet sind. Diese werden dann in die Stokessche Formel

$$u_2 = \frac{123{,}1}{\sqrt[3]{\Phi_j}}$$

eingesetzt, woraus die beiden Beweglichkeitsgrenzen u_1 und u_2 (bei 25°) sich ergeben.

Ion	Ionengewicht	Atomzahl	u_1	u	u_2
Einwertige Anionen.					
NO_3	62	4	62,5	70,1	39,4
ClO_3	84	4	59,8	62,6	38,1
BrO_3	128	4	60,4	53,6	38,4
JO_3	175	4	58,3	40,2	37,4
ClO_4	100	5	58,6	73,0	37,5
JO_4	191	5	54,6	55,0	35,5
MnO_4	119	5	56,7	60,3	36,6
H_2PO_2	65	5	58,6	44,2	39,5
H_2PO_4	97	7	56,8	35,5	36,6
H_2AsO_4	141	7	54,8	33,7	35,7
J_3	381	3	42,0	41,0	28,3
Zweiwertige Anionen.					
SO_3	80	4	50,0	34,9	32,7
SO_4	96	5	64,9	38,9	36,3
SeO_4	143	5	58,1	37,0	36,3
CrO_4	116	5	58,6	41,5	35,3
MoO_4	160	5	64,8	37,0	36,9
WoO_4	248	5	64,6	34,8	39,8
S_2O_3	112	5	46,6	42,5	30,8
S_2O_6	160	8	47,0	45,9	29,9
Cr_2O_7	217	9	46,5	37,0	29,7
CO_3	60	4	65,5	(34,5)	37,5
HPO_4	96	6	45,1	29,2	29,9
$Ni(CN)_4$	163	9	45,0	41,1	29,0
$PtCl_4$	299	9	43,8	39,1	29,0
$PtCl_6$	408	7	39,8	34,6	27,3
Drei- und vierwertige Anionen.					
$Fe(CN)_6'''$	212	13	39,0	30,8	25,2
$Co(CN)_6$	215	13	39,4	30,5	25,4
$Cr(CN)_6$	208	13	38,4	34,7	24,5
P_2O_7''''	174	9	47,2	19,8	29,8
$Fe(CN)_6''''$	212	13	39,1	24,0	24,7

Zu dieser Berechnungsweise ist aber noch folgendes zu bemerken:

1. Da der Eigenraum des Ions NO_3^- unabhängig davon sein muß, aus welcher Verbindung man ihn berechnet, so müßte, falls die Raumerfüllung für zwei verschiedene Nitrate, z. B. KNO_3 und $NaNO_3$ bekannt wäre, auf dem oben angeführten Wege der gleiche Wert für Φ_{NO_3} erhalten werden. Die beiden Grenzwerte für ψ, die aber aller Wahrscheinlichkeit nach beide nicht der wirklichen Raumerfüllung entsprechen, müssen notwendigerweise auch falsche Werte, oder mindestens einen falschen Wert für Φ liefern. Die durch Abzug von Φ_K bzw. Φ_{Na} von den Φ-Werten erhaltenen Grenzwerte für Φ_{NO_3} werden deshalb voneinander verschieden sein. So erhält man z. B., wenn man vom Molvolum von KNO_3 ausgeht, die Grenzwerte für die Beweglichkeit des NO_3-Ions

	u_1	u_2
KNO_3	62,5	39,4

Geht man vom $NaNO_3$ aus, so berechnen sich die Grenzwerte zu:

$NaNO_3$	64,9	42,2

Dieser Umstand ist bei der Kritik des hier wiedergegebenen Zahlenmaterials zu berücksichtigen.

Der Vergleich der so erhaltenen Zahlen mit den auf 25° bezogenen experimentell bekannten Beweglichkeiten ist in der umstehenden Tabelle enthalten (vgl. S. 95).

Von den angeführten Ionen liegen die gefundenen Beweglichkeiten zwischen den berechneten in folgenden Fällen

von 11	einwertigen	6, d. h.	54%
„ 14	zweiwertigen	12, „	86%
„ 3	dreiwertigen	3, „	100%
„ 2	vierwertigen	0, „	0%

Dies ergibt im ganzen von 30 Anionen eine Übereinstimmung von 21, d. i. 70%.

Elementare Ionen.

Bei den elementaren Ionen berechnet man den Ionenraum aus dem Atomvolum, ein Verfahren, dessen Berechtigung allerdings noch nicht erwiesen ist. Es ergeben sich daher

$$\Phi_{j1} = V_0 \cdot 0{,}25\,, \quad \Phi_{j2} = V_0 \cdot 0{,}74\,,$$

worin V_0 das auf den absoluten Nullpunkt extrapolierte Atomvolum ist.

Diesen beiden Werten entsprechen die Beweglichkeiten u_1 und u_2.

Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle.

Ion	u_1	u	u_2	u_H
Einwertige elementare Kationen.				
K	55,3	74,9	38,5	75,6
Na	68,7	52,3	47,8	93,1
Li	86,6	42,3	60,3	102,7
Rb	51,5	78,0	35,9	69,0
Cs	51,8	78,1	36,1	61,2
Ag	90,8	62,7	63,2	66,0
Tl	76,2	73,6	53,1	—
H	83,5	353	58,1	108,7
NH_4 . . .	105,8	73,9	46,8	—
Einwertige elementare Anionen.				
Cl	73,6	74,5	51,3	65,6
Br	68,2	77,5	57,5	47,0
J	66,8	76,4	46,5	48,9
Zweiwertige elementare Kationen.				
Mg	82,1	30,8	57,2	89,4
Ca	78,1	29,8	54,5	73,7
Sr	60,6	29,8	42,2	68,5
Ba	59,6	31,9	41,5	59,9
Cu	102,7	27,2	71,6	75,2
Zn	94,3	27,2	65,7	75,6
Cd	83,9	27,2	58,4	67,3
Co	104,4	25,4	72,75	71,7
Fe	101,1	26,7	70,4	71,6
Mn	101,1	26,0	70,4	70,0

Die letzte Kolumne enthält die Beweglichkeitswerte, die berechnet sind, wenn man die Heydweillerschen Ioneneigenräume zugrunde legt. Wie aus der Tabelle ohne weiteres ersichtlich ist, versagt hier, wie schon eingangs erwähnt, die Vorausberechnung so gut wie vollkommen. Von 20 im ganzen untersuchten Ionen stimmen nur 3 überein. Die Abweichungen schlagen nach beiden

Seiten aus, und zwar bemerkenswerterweise bei den einwertigen durchgängig nach oben (zu schnelle Wanderung), bei den zweiwertigen durchgängig nach unten. Auch die aus den Heydweillerschen Ioneneigenräumen berechneten Beweglichkeiten stimmen in keiner Weise mit den berechneten Beweglichkeiten überein. Die Abweichungen liegen auch hier nach beiden Seiten.

Bei diesen Ionen findet also ein völliges Versagen der Theorie statt. Dies gab mir Veranlassung, Herrn M. Born anzuregen, die Formel von Stokes zu verbessern (siehe S. 221).

Einreihung der Raumerfüllungszahlen in die Skala der übereinstimmenden Zustände und der ideale physikochemische Stoff.

Im vorstehenden sind aus der Ionenbeweglichkeit eine Reihe von Raumerfüllungszahlen gewonnen worden. Folgende Übersichtstabelle über ihre Mittelwerte sei hier angeführt.

Mittelwerte der Raumerfüllungszahlen.

	Anzahl der untersuchten Ionen	ψ
1. Einwertige organische Kationen . . .	60	0,37
2. Einwertige organische Anionen . . .	37	0,60
3. Zweiwertige organische Kationen . .	6	0,52
4. Komplexe anorganische Salze	13	0,505
Mittelwert aus 1, 2, 3		0,4613
Mittelwert aus 1, 2, 3, 4		0,4668

Die Wichtigkeit und Bedeutung dieser Zahl für die Kritik der Zustandsgleichungen ist bereits S. 19 hervorgehoben worden. Da diese einem großen Beobachtungsmaterial entstammt, und mit den Raumerfüllungszahlen, welche aus den Zustandsgleichungen und den geometrischen Vorstellungen über Kugelpackungen in Übereinstimmung steht, so erscheint der Versuch berechtigt, sie mit dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände in Verbindung zu bringen.[1]) Das Gesetz der übereinstimmenden Zu-

[1]) Mit der Atomanzahl ist sie für die einwertigen organischen Kationen S. 80 zusammengebracht.

stände ist mit den Zustandsgleichungen verknüpft und folgt aus ihnen (S. 24).

Außerdem lassen sich aber, wie bereits S. 21 erwähnt, empirisch aus dem großen Beobachtungsmaterial über Dampfdrucke, Siedepunkte, Schmelzpunkte, Dichten, Ausdehnungskoeffizienten, welches die Chemie im Laufe eines Jahrhunderts an den verschiedenen Stoffen angesammelt hat, eine Reihe auf das Gesetz der übereinstimmenden Zustände bezügliche Regelmäßigkeiten ableiten. Man verfügt daher neben dem Theorem der übereinstimmenden Zustände über eine empirische Skala derselben, die insbesondere vier ziemlich genau bekannte „Fixpunkte", nämlich den kritischen Punkt, den Siedepunkt, den Schmelzpunkt und den absoluten Nullpunkt enthält. Diese Skala findet sich S. 30 dieses Buches angeführt. Hierzu scheinen sich in neuerer Zeit mehr und mehr hinzuzugesellen ein Vakuumpunkt (von 10 bis 20 mm Hg) und der Kathodenlichtvakuumpunkt (S. 23 u. 24). Diese Skala der empirischen Werte der übereinstimmenden Zustände bezieht sich hauptsächlich auf Regelmäßigkeiten in den reduzierten Temperaturen, und reduzierten Volumen. Sie stellt in dieser Form eine Tabelle dar, welche die Zustandsgleichung, wenigstens für einige bestimmte Punkte, zu ersetzen, imstande ist. Zur Zustandsgleichung gehört aber notwendigerweise auch der „von den Molekeln eingenommene Raum", der hier zu der Aufstellung des Begriffes der Raumerfüllunggeführt hat (S. 36). Es ist daher der Gedanke nicht fernliegend, die Raumerfüllung in die empirische Skala der übereinstimmenden Zustände einzureihen. Ehemals konnte dieser Gedanke nicht ausgeführt werden, denn die Kenntnis der Raumerfüllung war bis dahin lediglich durch die Zustandsgleichungen selbst gegeben. Sie war eine mehr theoretische, und es hatte wenig Sinn, diese aus der Theorie gewonnenen Erkenntnisse in eine empirische Tabelle zu verflechten. Nachdem nun aber in der Ionenbeweglichkeit ein Mittel gefunden worden war, Raumerfüllungszahlen in fast beliebiger Menge auf einem mehr empirischen Wege zu ermitteln, so kann diese Einreihung jetzt vollzogen werden. Man stellt sich dabei auf den Standpunkt, durch welchen diese „Ermittlung" zustande kommt, und sieht zu, was bei der Einreihung in die empirische Skala der übereinstimmenden Zustände herauskommt. Hierbei hat man, wie bei Aufstellung der Regelmäßigkeiten bezüglich der reduzierten Temperaturen und Volume darauf zu achten, daß es sich

um Mittelwerte aus einer großen Anzahl von beobachteten Fällen handelt, bei denen diese erst in voller Schärfe hervortreten. Ebensowenig, wie die reduzierten Temperaturen und reduzierten Volume eines einzelnen Stoffes meist weniger gut in diese Regelmäßigkeiten hineinpassen, ebensowenig fügen sich die Raumerfüllungszahlen einzelner Stoffe (Ionen) stets befriedigend ein. Das, was in der empirischen Skala der übereinstimmenden Zustände niedergelegt ist, ist eine mittlere Eigenschaft eines gleichsam mittleren, allgemeinen Stoffes. Ebenso kommen die mittleren Raumerfüllungszahlen diesem mittleren, chemisch-physikalischen Wesen zu, während das Individuum oft recht beträchtliche Abweichungen zeigen kann, die ersichtlich mit seiner spezifischen chemischen Konstitution, seiner Atomzahl usw. zusammenhängt. Natürlich wird es auch Stoffe geben, welche schon individuell den Eigenschaften des „mittleren" Stoffes sehr ähnlich sind, wie ja denn diese Mittelwerte überhaupt dadurch zustande kommen, daß sich in der Tat ein Maximum von Stoffen um sie herum scharen. Sie erscheinen uns in diesem Sinne deutlich, zugleich als wahrscheinlichste Werte für gewisse Eigenschaften der Stoffe. In diesem Sinne habe ich vorgeschlagen, für sie den Ausdruck

„ideale physikochemische Stoffe"

(siehe S. 31) einzuführen. Mit Hilfe der empirischen Skala der übereinstimmenden Zustände (S. 30), und unter Einbeziehung der mittleren empirischen Raumerfüllungszahl, läßt sich auf rein empirischen Wege eine Art von Zustandsgleichung für den idealen physikochemischen Stoff gewinnen,[1]) in der nun freilich, ebensowenig wie in der empirischen Skala, die reduzierten Drucke bisher genügend berücksichtigt sind. Um diese „Zustandsgleichung" zu gewinnen, verfährt man in folgender Weise. Die in der Tabelle, S. 30, angeführten „Fixpunkte" der empirischen Skala werden in ein Koordinatensystem eingetragen. Hierbei ist es zweckmäßig, den Siedepunkt als Einheit der Zählung zu wählen, das Intervall zwischen diesem und dem kritischen Punkt kann fortgelassen werden bei Betrachtungen, die sich auf feste und flüssige Stoffe, welche unter dem Drucke von 1 Atm. stehen, beziehen. Es werden also[2]) die in der Skala (S. 30) unter b) an-

[1]) Den umgekehrten Weg hat J. J. van Laar eingeschlagen, indem er aus der Zustandsgleichung von van der Waals die Skala der übereinstimmenden Zustände entwickelt. Siehe hierüber S. 48.

[2]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 103 (1918), 243.

gegebenen Werte mit folgenden Bezeichnungen versehen und in ein Koordinatensystem eingetragen:

$$\frac{T_s}{T_s} = 1 = x_2\,, \qquad \frac{V_s}{V_s} = 1 = y_2\,,$$

$$\frac{T_c}{T_s} = 0{,}681 = x_1\,, \qquad \frac{V_c}{V_s} = 0{,}855 = y_1\,,$$

$$\frac{T_0}{T_s} = 0 = x_0\,, \qquad \frac{V_0}{V_s} = 0{,}709 = y_0\,,$$

$$\frac{T}{T_s} = x\,, \qquad \frac{V}{V_s} = y\,.$$

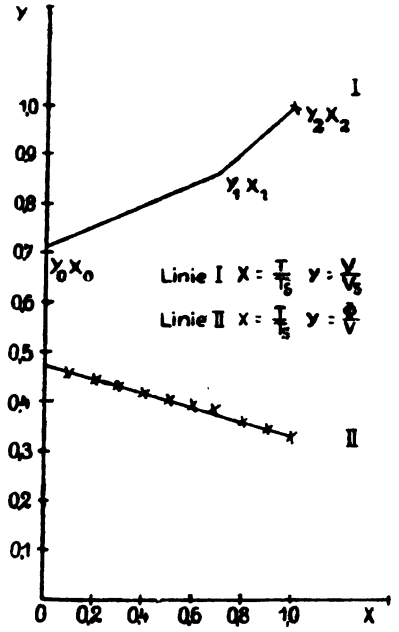


Fig. 9.

Diese Werte sind in Fig. 9 eingetragen. Um die Funktion

$$y = f(x)$$

für den festen und flüssigen Zustand zu erhalten, wird man in erster Annäherung die Punkte $y_0\,x_0$, $y_1\,x_1$, $y_2\,x_2$ durch gerade Linien verbinden dürfen. Das bedeutet, daß wir in der Formel des Ausdehnungskoeffizienten die höheren (quadratischen usw.) Glieder vernachlässigen, was bei festen und flüssigen Stoffen in erster Annäherung erlaubt ist.

Man erhält dann folgende Gleichungen der übereinstimmenden Zustände:

1. Für den festen Zustand

$$y - y_0 = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0}(x - x_0)$$

in Zahlen ausgewertet

$$y = 0{,}214\,x + 0{,}709 \qquad (1)$$

oder nach Einsetzung der Bedeutungen

$$\frac{V}{V_s} = 0{,}214\,\frac{T}{T_s} + 0{,}709\,. \qquad (2)$$

2. Für den flüssigen Zustand

$$y = y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1)$$

in Zahlen ausgewertet

$$y = 0{,}453\,x + 0{,}546 \qquad (3)$$

oder nach Einsetzung der Bedeutungen

$$\frac{V}{V_s} = 0{,}453\,\frac{T}{T_s} + 0{,}546\,. \tag{4}$$

Nunmehr geht man dazu über, die Raumerfüllungszahlen in diese Gleichungen (2) und (4) einzuführen. Zu diesem Zwecke sollen sie nach dem Schema

$$\frac{V}{V_s} = ax + b$$

umgeformt werden in

$$V = V_s\,(a\,x + b)\,.$$

Weiter bilden wir die Raumerfüllungszahl

$$\psi = \frac{\Phi}{V} = \frac{\Phi}{V_s(ax + b)}\,. \tag{5}$$

ψ ist aus der Ionenbeweglichkeit bestimmbar. Als Mittelwert aus allen gemittelten Ionen war gefunden worden

$$\psi_0 = 0{,}4668 = \frac{\Phi}{V_0}\,.$$

Dies ergibt multipliziert mit dem Verhältnis

$$\frac{V_0}{V_s} = 0{,}709$$

die auf den Siedepunkt reduzierte Raumerfüllungszahl

$$\psi_s = 0{,}331 = \frac{\Phi}{V_s}\,.$$

Dies in Gleichung (5) eingeführt, ergibt unter Berücksichtigung der übrigen Zahlenverhältnisse folgende Gleichung für die Raumerfüllungszahlen für den festen Zustand

$$\psi_{fest} = \frac{0{,}331}{0{,}214\,\dfrac{T}{T_s} + 0.709} \tag{6}$$

und für den flüssigen Zustand

$$\psi_{flüssig} = \frac{0{,}331}{0{,}454\,\dfrac{T}{T_s} + 0{,}546}\,. \tag{7}$$

Wir erhalten also in Gestalt von

$$\psi = \frac{\Phi}{V} = f\left(\frac{T}{T_s}\right)$$

die (mittlere) Raumerfüllung der Stoffe als Funktion der Temperatur. Die Druckfunktion ist hier nicht einbegriffen, doch bezieht

sich diese Gleichung nur auf Flüssigkeiten bis zum Siedepunkte und auf feste Stoffe, und ist daher innerhalb nicht zu großer Druckintervalle ziemlich allgemein gültig. Damit ist jedoch diese Betrachtung noch nicht abgeschlossen, vielmehr ergibt sich weiter folgendes: Die nach diesen beiden Gleichungen berechneten Werte sind in Fig. 9 (S. 101) mit Kreuzchen eingezeichnet. Bei der Betrachtung dieser Figur fällt es unmittelbar auf, daß sich die ganze Raumerfüllungsfunktion sowohl für den flüssigen, wie für den festen Zustand in überraschend einheitlicher Weise auffassen läßt, nur an der Stelle, durch welche in der oberen Kurve bei $y_1\, x_1$ der Schmelzpunkt verzeichnet ist, tritt eine kleine Unstimmigkeit in der unteren Kurve zutage, die aber bald wieder verschwindet. Die Raumerfüllungsfunktion stellt sich in erster Annäherung als eine gerade Linie dar. Streng mathematisch ist dies natürlich entsprechend der Art der Ableitung linearer Funktionen eine Unmöglichkeit, doch liegen praktisch derartige Fälle im Bereich der Möglichkeit.

Die Gleichung dieser Geraden läßt sich leicht ermitteln zu

$$\frac{\Phi}{V} = 0{,}470 - 0{,}139\,\frac{T}{T_s}\cdot \qquad (8)$$

Diese Gerade ist in Fig. 1, Linie II, eingezeichnet. Die nachfolgende Tabelle enthält einen zahlenmäßigen Vergleich der mit Kreuzchen versehenen Punkte mit den nach dieser Gleichung (8) berechneten Werten.

Vergleich der Formeln für Raumerfüllungszahlen.

$x = \frac{T}{T_s}$	ψ aus Gleichung (6) u. (7)	ψ aus Gleichung (8)
0,0	0,467	0,470
0,1	0,453	0,456
0,2	0,440	0,442
0,3	0,428	0,428
0,4	0,416	0,414
0,6	0,405	0,401
*0,68	0,395	0,387
0,7	0,387	0,375
0,8	0,383	0,373
0,9	0,364	0,359
1,0	0,346	0,345
0,5	0,331	0,331

Mit Hilfe der hier gegebenen empirischen Formel, die auf der Ionenbeweglichkeit beruht, ist man also in der Lage, die Raumerfüllung irgendeines Stoffes im festen oder flüssigen Zustand (im Mittel) zu berechnen. Wir sind also auf diesem empirischen Wege zu einer Zustandsgleichung gelangt, in der uns der von den Molekeln eingenommene Raum als ein Mittelwert jederzeit leicht zugänglich ist. Bezeichnen wir die Raumerfüllung wie früher mit ψ, die reduzierten Temperaturen mit ϑ_s (auf den Siedepunkt bezogen), und die reduzierten Volume mit φ_s, so lautet unsere Zustandsgleichung der Raumerfüllung:

$$\psi = a + b\,\vartheta_s ,$$

worin a und b die beiden Konstanten sind, deren Bedeutung leicht aus obigen Ausführungen erkennbar ist.

Aus dieser Gleichung läßt sich rückwärts eine sowohl den festen wie den flüssigen Zustand kontinuierlich umfassende Funktion $y = f(x)$ ableiten. Sie lautet

$$y = \frac{0{,}331}{0{,}470 + 0{,}139\,x} \quad \text{oder} \quad y = \frac{\Phi}{V_c(B - Ax)} .$$

Hierbei ist

$$x = \frac{T}{T_s} = \vartheta \quad \text{und} \quad y = \frac{V}{V_s} = \varphi_s .$$

Die Konstanten haben die Bedeutung

$$B = \frac{\Phi}{V_s} \quad \text{und} \quad A = \frac{\Phi}{V_s} - \frac{\Phi}{V_0} .$$

Diese Gleichung läßt sich auch auf folgende Form bringen:

$$V = \frac{\Phi}{(B - A\,\vartheta_s)}$$

oder

$$\underline{(vB - \Phi) = vA\,\vartheta_s} .$$

Letztere Form zeigt Ähnlichkeit mit gewissen Ansätzen von Zustandsgleichungen.

Drittes Buch.

Das Leitvermögen der starken Elektrolyte.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Die physikalische Chemie hat kaum jemals eine Theorie besessen, die über die allerverschiedensten Gebiete so viel Licht verbreitet hätte, wie die der elektrolytischen Dissoziation. Die Wege ihrer Entwicklung sind durch die Erkenntnisse der Gesetze der Elektrolyse, der Überführung, Wanderung der Ionen, Molekulargröße gelöster Stoffe, Leitvermögen, Stromleitung der Elektrolyte, elektromotorische Kräfte, Gleichgewichte in Lösungen festgelegt, und mit ihnen durch die Namen Faraday, Hittorf, Kohlrausch, Clausius, Helmholtz, van't Hoff, Ostwald, Arrhenius, Nernst, Jahn, Planck bezeichnet. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, wie sie 1887 von Svante Arrhenius ausgesprochen wurde, ist der gemeinsame Ausdruck dieser Erkenntnisse. Sie ermöglichte es, in oft überraschender Weise viele elektrochemische Erscheinungen bis ins einzelne zu beherrschen, sie erwies sich wissenschaftlich und technisch fruchtbar, und sie leistete die Pionierarbeit auf dem Gebiete der Elektronik und der chemischen Atomistik. Und doch ist das Lehrgebäude der Elektrochemie nicht jenes einheitlich vollendete Gebilde, als das man es gemeinhin anzusehen pflegt. In ihrer Anwendbarkeit sich ausbreitend, erreichte seine klassische Form eine Grenze ihrer Leistungsfähigkeit bei den starken Elektrolyten, und es gelang bisher nicht, sie dem allgemeinen System der Elektrochemie einzuverleiben. Unter dem Titel eines „abnormen Verhaltens" blieben sie außerhalb. Zwar haben sich zahlreiche Forscher immer wieder bemüht, die Theorie an dieser Stelle zu verändern, zu verbessern, umzugestalten, aber alles dies blieb doch mehr oder weniger unbefriedigend. Vieles wurde zu diesem Zwecke betrachtet und herangezogen. Bildung von Ionenhydraten, Kom-

plexbildungen, Ungültigkeit der idealen Gasgesetze in den Lösungen, Einfluß der durch die Dissoziation entstehenden elektrostatischen Felder u. a. — es gelang bisher nicht, die Mängel der Theorie an dieser Stelle durchschlagend zu beseitigen. Wir werden uns im Folgenden vielfach auf den Standpunkt vollständigen Fallenlassens der Vorstellung einer teilweisen Dissoziation der starken Elektrolyte stellen. Die starken Elektrolyte sollen auch in endlichen Konzentrationen als vollständig in ihre Ionen gespalten angesehen werden. Freilich ist es mit der Einführung dieser Vorstellung allein nicht getan. Man muß wissen, was an die Stelle der bisherigen zu treten hat. Diese Frage, welche in ganz allgemeiner Weise in glücklichster Art von Niels Bjerrum (1918) zu beantworten versucht wurde, wird hier unabhängig von diesen Ausführungen für das Leitvermögen der starken Elektrolyte behandelt. Es dürfte daher nützlich sein, zum Verständnis ganz kurz die Entwicklung dieses Gegenstandes in seinen allgemeinen Umrissen darzulegen.[1])

Die Anomalie der starken Elektrolyte tritt bei der Berechnung der Affinitätskonstanten nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz[2]) hervor. Diese erweisen sich mit der Konzentration als regelmäßig veränderlich, das Massenwirkungsgesetz in der Form

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}[S] = \text{Konst.}$$

scheint also zu versagen. In der Formel bedeutet α den Dissoziationsgrad (nämlich das Verhältnis des molaren Leitvermögens zu seinem Grenzwert bei unendlicher Verdünnung), $[S]$ die Konzentration. Es muß jedoch bemerkt werden, daß die Ungültigkeit dieser Formel keine ausschließliche ist. Vielmehr gibt es auch unter den starken Elektrolyten solche, die dem Verdünnungsgesetz gehorchen. Hierher gehören beispielsweise: Dichloressig-

[1]) Eine ausgezeichnete Zusammenfassung (bis 1903) bietet immer noch das Büchlein von Richard Abegg: Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (Felix B. Ahrens) Bd. VIII. Stuttgart 1903. Weiter sind, außer den mannigfachen Darstellungen in den üblichen Lehrbüchern der Elektrochemie, zu nennen: Roloff, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Berlin (Jul. Springer) und die Zusammenfassung von R. Luther, Elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte in Winkelmanns Handbuch d. Physik. Bd. IV. 1. S. 385.

[2]) Vgl. die sich auf S. 107, Anm. 2 befindliche Literaturzusammenstellung.

säure, Maleinsäure, Cyanessigsäure und verschiedene der bromsubstituierten Amidobenzolsulfonsäuren.[1])

Um die Abweichung zu korrigieren, sind im Laufe der Zeit eine Reihe von abgeänderten Formen des Verdünnungsgesetzes in Vorschlag gekommen.[2]) Von diesen sollen die wichtigsten typischen Arten im nachfolgenden kurz angeführt werden, um die Richtung, in der sich die Korrekturen bewegen, zur Anschauung zu bringen.

[1]) Eine Zusammenstellung der starken Elektrolyte, welche dem Verdünnungsgesetze gehorchen, findet man in dem oben (S. 106, Anm. 1) zitierten Büchlein von R. Abegg. Vgl. auch S. 112, Anm. 1.

[2]) Die Geschichte dieser Veränderungen ist in folgenden Arbeiten enthalten:

1879. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6 (1879), 1, 145. 1885. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26 (1885), 161. 1888. W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 2 (1888), 36. J. H. van't Hoff und Reicher, Zeitschr. f. phys. Chem. 2 (1888), 777. 1889. W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 3 (1889), 170. 1891. P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 8 (1891), 433. 1892. P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 10 (1892), 563, 638. 1893. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 50 (1893), 385. 1894. G. Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 13 (1894), 191. 1895. Rudolphi, Zeitschr. f. phys. Chem. 17 (1895), 385. J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 18 (1895), 301, 662. L. Storch, Zeitschr. f. phys. Chem. 19 (1895), 13. 1898. W. A. Smith, Zeitschr. f. phys. Chem. 25 (1898), 144, 193. F. Barmwater, Zeitschr. f. phys. Chem. 28 (1898), 31. P. T. Müller, Compt. rend. 128 (1898), 505. 1900. F. Kohlrausch, Sitzungsber. Berl. Akad. d. Wiss. 1900, 1002. W. Bancroft, Zeitschr. f. phys. Chem. 31 (1900), 188. 1902. Hans Jahn, Zeitschr. f. phys. Chem. 41 (1902), 257; vgl. auch H. Jahn, Grundriß der Elektrochemie, 2. Aufl., Wien 1905, S. 159ff. Liebenow, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 931. 1905. A. A. Noyes, Zeitschr. f. phys. Chem. 52 (1905), 634. Liebenow, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905), 301. R. Malmström, Dissertat. Leipzig (Berlin 1905). 1906. J. Gibson, Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1907), 327; Trans. Roy. Soc. Edinb. 45 1 (1906), 241. 1909. R. Wegscheider, Zeitschr. f. phys. Chem. 69 (1909), 603. 1910. G. N. Lewis, Zeitschr. f. phys. Chem. 70 (1910), 216. A. A. Noyes, Zeitschr. f. phys. Chem. 70 (1910), 335. 1911. Kjellin, Zeitschr. f. phys. Chem. 77 (1911), 192. 1912. Milner, Phil. Mag. [6] 23 (1912), 551. Paul Hertz, Ann. d. Phys. [4] 37 (1912), 1. 1913. Milner, Phil. Mag. [6] 25 (1913), 743. Ch. A. Kraus und W. C. Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. 35 (1913), 1315. 1918. E. W. Washburn, Chem. Zentralblatt 1918. I. 1117, 1118, 1119. J. Kendall, Chem. Zentralblatt 1918. II. 794. Niels Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochem. 24 (1918), 321. 1919. Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 106 (1919), 49; 108 (1919), 81; 108 (1919), 191; 109 (1919), 63. 1920. Niels Bjerrum, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 109 (1920), 275. Richard Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920), 56.

Die vorstehende Literatursammlung ist mit einiger Bemühung zusammengestellt, bietet jedoch keine Gewähr, daß dieses Ziel erreicht ist.

J. H. van't Hoff setzt:

$$\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2}[S] = K,$$

was der physikalischen Bedeutung

$$(\text{Ionenkonzentration})^3 = K.\ (\text{undissoziiert})^2$$

entspricht. Wie sich diese Formel tatsächlich den Beobachtungen anschmiegt, ist aus nachfolgender kleinen Tabelle zu entnehmen, welche die Konstanten des van't Hoffschen Verdünnungsgesetzes für einige starke Elektrolyte enthält:

v	KNO_3 18°	$MgSO_4$ 18°	HCl 18°	KCl 99,4°	KCl 18°	NaCl 18°	KBr 18°
2	1,63	—	4,41	1,83	2,49	1,87	2,44
4	1,67	0,162	4,87	1,79	2,23	1,71	2,55
8	1,68	0,156	4,43	1,76	2,1	1,6	2,28
16	1,72	0,151	4,72	1,92	1,94	1,4	2,38
32	1,82	0,151	5,29	1,9	1,87	1,43	2,41
64	1,83	0,158	—	1,78	1,72	1,38	2,72

In der verallgemeinerten Form

$$(\text{Ionenkonzentration})^p = K.\ (\text{undissoziiert})^q$$

wurde diese Formel von Storch geprüft. Die Potenzverhältnisse p/q, welche die Leitfähigkeitsbeobachtungen bestmöglichst wiedergeben, sind bei den verschiedenen Elektrolyten zwischen 1,40 und 1,577 liegend. In der Formel von van't Hoff ist

$$\frac{p}{q} = \frac{3}{2} = 1{,}5\,.$$

A. Noyes untersuchte die Form

$$(\text{Ionenkonzentration})^p = K.\ (\text{undissoziiert})$$

und fand p zwischen 1,43 und 1,56 liegend.

Folgende kleine Tabelle dürfte geeignet sein, diese Entwicklungsreihe noch weiter zu veranschaulichen. Es ist beispielsweise gesetzt worden:

$\mu_0 - \mu = a\,[S]$	F. Kohlrausch 1879,
$\mu_0 - \mu = \mu^2 \cdot a \cdot [S]$	W. Ostwald 1888,
$\mu_0 - \mu = a \cdot [S]^{1/2}$	F. Kohlrausch 1893,
$\mu_0 - \mu = \mu \cdot a \cdot [S]^{1/2}$	M. Rudolphi 1895,
$\mu_0 - \mu = \mu^{3/2} \cdot a \cdot [S]^{1/2}$	J. H. van't Hoff 1895,

$(\mu_0 - \mu)\,[S]^{1-p} = a \cdot \mu^p$	L. Storch 1896, W. Bancroft 1900,
$\mu_0 - \mu = \mu^{1/2} \cdot a \cdot [S]^{1/2}$	F. Barmwater 1898,
$\mu_0 - \mu = a\,[S]^{0{,}41504}$	P. T. Müller 1898,
$\mu_0 - \mu = \mu^p\,[S]^{1/2}$	F. Kohlrausch 1900.

Hierin bedeutet μ das molare (äquivalente) Leitvermögen, μ_0 deren Grenzwert, $[S]$ die Konzentration, a ist irgendeine Konstante.

J. Gibson vermeinte das Problem dadurch lösen zu können, daß er an Stelle der üblichen Konzentrationen, diese nach Grammäquivalenten pro Gramm der Lösung (Gewichtskonzentration) einführte. Es soll sich dann die lineare Formel

$$\mu = a + b\,C$$

bewähren, worin C die „Gewichtskonzentration" bedeutet.

Einen etwas anderen Weg haben Kraus und Bray eingeschlagen. Sie schrieben

$$\frac{\alpha}{1-\alpha}[S] = K + D\,C^m \alpha^m.$$

Hierin sind K und D zwei Konstanten, $[S]$ ist wieder die gewöhnliche (Volum-) Konzentration.

Ähnlich verfährt Kendall, dessen Formel

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}[S] = K + a\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$$

für alle Säuren (starke und schwache) allgemeine Gültigkeit haben soll. K und a sind zwei Konstanten. Für schwache Säuren wird $a = 0$, für starke aber $K = 0$.

Alle diese Formeln sind in erster Linie rein empirische, wenn auch hie und da der Versuch gemacht ist, eine Art von Begründung zu geben. Sie stellen den Versuch dar, das Gesetz des Leitvermögens starker Elektrolyte im wesentlichen durch Probieren aus dem Beobachtungsmaterial abzuleiten. Da keine von ihnen befriedigend ist, dürfte dieser Versuch als gescheitert gelten können.

In rationeller Weise ist Jahn vorgegangen. Indem er die Frage auf dem Wege der Thermodynamik zu lösen versuchte, fand er den Ausdruck:

$$\frac{n_1^2}{N-n}\,e^{-a\frac{N}{n} + n_1\left(\frac{2a}{n} - \frac{b}{n}\right)} = K.$$

Hierin bedeutet n die Anzahl der Mole des Lösungsmittels, n_1 diejenige der Ionen, N die Anzahl der ursprünglichen Mole des ge-

lösten Stoffes, e ist die Basis der natürlichen Logarithmen. a ist eine Konstante, welche aus der Wechselwirkung der Molekeln des Lösungsmittels mit den beiden Ionenarten definiert ist, b eine ebensolche, welche die Wechselwirkung der beiden Ionen mit sich selbst und gegenseitig enthält. Zur Ableitung dieser Gleichung benutzte Jahn das Plancksche Potential. Bei der verdünnten Auflösung eines schwach dissoziierten Elektrolyten würde zunächst, da a_1 klein ist, das Glied mit der Konstante b wegfallen und in der Formel

$$\frac{n_1^2}{N - n_1} e^{-a\frac{N}{n}} = K$$

nur noch die Wechselwirkung zwischen den freien Ionen mit den Molekeln des Lösungsmittels übrig bleiben. Das würde der Ausdruck sein, der an Stelle des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes (Massenwirkungsgesetz) zu treten hätte. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz selbst würde hiernach nur den Grenzfall umfassen, bei welchem auch die Wechselwirkung a zu vernachlässigen wäre. Die Größen K, a und b gelten nur für konstante Drucke und Temperaturen. Für starke Elektrolyte muß erstere Formel angewendet werden. Für KCl in hochverdünnten Lösungen findet Jahn die Konstanten

$$\frac{a}{n} = -4 \quad \text{und} \quad \frac{b}{n} = -2$$

und berechnet (aus Gefrierpunktserniedrigungen Δ) für dieses Salz

N	Δ	n_1	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$	$\frac{n_1^2}{N - n_1} e^{4N - 6n_1}$
0,3386	1,1311	0,1416	0,101	0,169
0,2586	0,8710	0,1289	0,128	0,166
0,2008	0,6800	0,1141	0,150	0,169
0,1505	0,5140	0,0970	0,176	0,179
0,1002	0,3470	0,0740	0,209	0,200
0,07576	0,2640	0,05930	0,214	0,203
0,05117	0,1799	0,04266	0,214	0,203
0,05043	0,1765	0,04159	0,196	0,187
0,04050	0,1426	0,03443	0,195	0,187
0,03777	0,1340	0,03278	0,215	0,206
0,03024	0,1071	0,02646	0,185	0,176
0,02540	0,0893	0,02254	0,178	0,172
				Mittel: 0,185

Es muß zugegeben werden, daß nach dieser Formel in der Tat eine völlige Konstanz der in der letzten Kolonne der vorstehenden Tabelle verzeichneten Werte gefunden wird. van Laar[1]) gelangte durch Berechnungen mittels des thermodynamischen Potentials zu der Ansicht, daß die Abweichungen gelöster Stoffe gar nicht denen der Gase vom idealen Zustand vergleichbar seien, vor allen Dingen auch deshalb, weil sie in entgegengesetzter Richtung liegen. van Laar zeigt, daß in dem Ausdruck für den osmotischen Druck

$$\pi = p - p_0 = \frac{RT}{V_0}[S]$$

auch bei größerer Vereinfachung für starke Verdünnungen an Stelle von C der Ausdruck $[-\log(1-[S])]$ zu setzen ist, so daß

$$\pi = p - p_0 = -\frac{RT}{V_0}\log(1-[S])$$

entsteht.

Einen anderen Standpunkt nimmt C. Drucker[2]) in der Frage der starken Elektrolyte ein. Er geht von der Tatsache aus, daß es eine Reihe von starken Elektrolyten gibt[3]), die bis zu den Konzentrationen von etwa 0,01—0,02 hinauf dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Weiter gibt es aber eine Gruppe, deren Grenzen zwischen den Ionenkonzentrationen 0,01—0,1 liegen. Diese starken Elektrolyte folgen zwar den Gesetzen idealer Verdünnung scheinbar nicht mehr, verlieren jedoch ihre „Anomalie", wenn man die Annahmen über die Ionenkonstitution erweitert. Die Ursachen der Abweichungen vom idealen Grenzfall sind Komplexbildung, Selbstassoziation und die Verbindungen mit dem Lösungsmittel. Drucker stellt sich hierbei auf den Standpunkt Jahns, nur mit dem Unterschiede, daß er dessen Wechselwirkungsformeln einen chemischen Inhalt zu geben sucht, die in ihrer Allgemeinheit zunächst nichts Derartiges voraussetzen

---

[1]) J. J. van Laar, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential. Braunschweig 1906. S. 20ff.

[2]) C. Drucker, Anomalie starker Elektrolyte. Stuttgart 1905. Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905), 211; 17 (1911), 398; 19 (1913), 797; Zeitschr. physik. Chem. 96 (1920), 381. In letzterer Arbeit findet sich die weitere diesbezügliche Literatur sehr ausführlich angegeben.

[3]) Eine Tabelle derselben findet sich ebendaselbst.

oder aussagen. Um nun die Abweichungen der starken Elektrolyte in ganz verdünnten Lösungen zu erklären, muß man nach Drucker auf diese die bei den stärkeren Konzentrationen auftretenden chemischen Veränderungen als fortwirkend ansehen. Man hat also beispielsweise schon die stärksten Elektrolyte, wie die Salze der Alkalien als niemals frei von komplexen Ionen zu betrachten.

Daß in stärkeren Konzentrationen Assoziationen, Komplexbildungen und andere chemische Vorgänge in den elektrolytischen Lösungen vorhanden sind, wird vielfach angenommen, auch ist es ohne Zweifel von äußerster Wichtigkeit zu versuchen, dieselben festzustellen und im einzelnen aufzufinden. Ganz besonders haben sich diese Gesichtspunkte in der Hand Druckers auoh bei der Aufklärung der Dissoziationsverhältnisse mehrwertiger Säuren (ternärer Elektrolyte) bewährt. Trotzdem kann ich mich dem allgemeinen Standpunkt dieses Forschers nicht anschließen, wonach es „bis jetzt nicht nötig zu sein scheint, eine radikale Änderung unserer durch Arrhenius begründeten Auffassung von der Konzentrationsabhängigkeit der Dissoziation vorzunehmen, wie dies z. B. in den letzten Jahren durch die Theorie von Herrn Bjerrum gefordert wird". Und daß: „Für alle diese Fälle demnach eine prinzipielle Erweiterung unserer bisherigen Anschauungen über die elektrolytische Dissoziation, etwa im Sinne der Einführung besonderer elektrostatischer Korrekturgrößen . . . nicht erforderlich zu sein scheint." Demgegenüber ist zu sagen, daß die Einführung solcher Gedankengänge zwar wohl äußerlich veranlaßt sein kann durch den Wunsch, die „Anomalie" der starken Elektrolyte aufzuklären, aber ganz und gar nicht darin ihre notwendige Ursache hat. Diese liegt vielmehr darin, daß sich jetzt der Gedanke endlich Bahn bricht, daß die Erscheinungen der elektrolytischen Dissoziation und des Leitvermögens letzten Endes ein elektrisches Phänomen sein müssen und daß sie daher vom Standpunkte der Elektrizitätslehre und der Elektronik erfaßt werden müssen. In diesem Sinne brauchten für diese neuere Entwicklung dieses Gegenstandes die „Anomalien" ja gar nicht vorhanden zu sein. Daß die Behandlung dieser Probleme im Sinne der Elektrizitätslehre sofort, wo sie nur immer aufgetaucht ist, mit überraschender Zielsicherheit auf die „Anomalien" führt, ist eine Sache für sich, und daß wir dabei in gleichem Sinne unseren Standpunkt der

Ionentheorie gegenüber ändern müssen, liegt im Wesen der Sache. Außerdem erweist sich die elektronische Auffassung unter allen Umständen der klassischen Theorie gegenüber dadurch überlegen, daß sie einen tiefgreifenden und grundsätzlichen Unterschied zwischen den Erscheinungen des osmotischen Druckes in Lösungen und denjenigen des Leitvermögens von vornherein feststellt und geradezu fordert, den die klassische Theorie, weil sie rein thermodynamisch ist, niemals erreichen kann.

Der Einfluß elektrostatischer Kräfte auf das Leitvermögen, die infolge der Ladung der Ionen entstehen, scheint 1902 zum ersten Male von Liebenow berücksichtigt worden zu sein. Er erhielt solcher Art die Gleichung

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}[S] = A + B(\alpha[S])^{1/2}.$$

Hierin sind die Konstanten A und B durch die Theorie gegeben. Die Konstante A bezieht sich auf die lösende Kraft des Lösungsmittels, B auf das Zustandekommen der Ionen. Diese Gleichung geht in die Ostwaldsche über, wenn infolge der Kompliziertheit der die dissoziierenden Stoffe bildenden Molekeln durch die elektrischen Kräfte allein keine Dissoziation zustande kommt. In diesem Falle wird $B = 0$.

Weiter ist in erster Näherung stets $A \ll B$. In diesem Falle geht die Gleichung in die Form

$$\mu_0 - \mu = a[S]^{1/2}$$

über und ergibt also das Kohlrauschsche Extrapolationsgesetz (siehe S. 135). Die Konstante A ergibt sich aus dem Zusammenhang mit der bei der Auflösung starker Elektrolyte stattfindenden Kontraktion des Lösungsmittels, die im Sinne von Röntgen[1]) mit der Bildung von polymeren Wassermolekeln in Zusammenhang gebracht wird. Die Annahme von Liebenow ist, daß die Konstitution des Wassers beim Auflösen von Salzen dadurch geändert wird, daß die elektrisch geladenen Ionen stark dielektrische Molekülarten des Wassers in besonderem Maße anziehen, so daß sich

[1]) W. Röntgen, Wied. Ann. d. Phys. 45 (1892), 91.

das Gleichgewicht zwischen den Wassermolekeln verschiedener Polymerisation durch den Eintritt von Ionen zugunsten der stark dielektrischen verschiebt. Die Differentialgleichung wird dadurch gewonnen, daß die Änderung der Eigenschaften des Wassers proportional der Zunahme der Ionenkonzentration bei einer Vermehrung der Ionen gesetzt wird, aber von einer Vermehrung der neutralen Molekeln unbeeinflußt bleibt. Andererseits ist der Grad dieser Änderung um so geringer, je mehr Ionen sich bereits in Lösung befinden. Es muß bemerkt werden, daß diese Auffassung von Liebenow im Sinne von Röntgen ganz außerordentlich beachtenswert ist. Durch die neuere Entwicklung der Theorie des Leitvermögens wird man ebenfalls zu einer solchen Auffassung gedrängt.

Mit dieser Annahme erhält Liebenow die Gleichung

$$\frac{C_j^{2-r}}{C_\mu} e^{-K \int_{C_{0j}}^{C_j} \frac{dC_\mu}{C_j}} = K.$$

Hierin ist C_j die Ionenkonzentration C_μ diejenige der nicht dissoziierten Molekeln. r ist durch eine bestimmte Funktion gegeben. Für $r = 0$ wird $K = 0$, und man erhält als Grenzfall

$$\frac{C_j^2}{C_\mu} = K \qquad \text{(Ostwald)}.$$

Sukzessive Integration zur Erreichung der starken Elektrolyte ergibt:

Erste Näherung $\dfrac{C_j^{3/2}}{C_\mu} = K.$ (van't Hoff).

Zweite Näherung $\dfrac{C_j^{3/2}}{C_\mu} e^{-b\sqrt{C_j}} = K.$

Hiernach berechnet Liebenow für KCl $\lambda_0 = 130{,}10$, $b = 1{,}12$, $K = 1{,}3945$. Die Gleichung stimmt mit den Beobachtungen bis $^1/_{20}$ n herab sehr gut.

Als dritte Näherung ergibt sich

$$\frac{C_j^{3/2}}{C_\mu} e^{\frac{(2-b)\sqrt{C_j} e^{-b\sqrt{C_j}}}{3}} = K.$$

Mit dieser Gleichung kann man KCl bis zu $^{2}/_{10}$ *n* berechnen, wie folgende Tabelle zeigt (Liebenow):

C	λ beob.	λ ber.
0,0001	129,07	129,19
0,0002	128,77	128,81
0,0005	128,11	128,11
0,001	127,34	127,34
0,002	126,31	126,31
0,005	124,41	124,37
0,01	122,43	122,40
0,02	119,96	119,92
0,05	115,75	115,79
0,1	112,03	112,03
0,2	107,96	107,73

Auch die Arbeit von R. Malmström (1905) handelt von der Berücksichtigung der elektrostatischen Ladungen und ihren Folgen. Kjellin hat diesen Gegenstand (1911) noch sachgemäßer behandelt, indem er zeigte, daß die Ursache der elektrolytischen Dissoziation direkt durch das Vorhandensein der elektrischen Kräfte selbst erklärt werden kann, was bei Malmström in dieser Form noch nicht zum Ausdruck kommt. Diese elektrischen Kräfte streben danach, das zwischen den Atomen in der Molekel vorhandene Dielektrikum durch ein anderes von höherer Dielektrizitätskonstante zu ersetzen. Das vorher bestehende Gleichgewicht zwischen dem Bestreben der Atome infolge ihrer kinetischen Energie auseinanderzugehen, und dem umgekehrten Bestreben der Atome, sich infolge der elektrostatischen Anziehung zu nähern, wird durch die Anwesenheit eines Mediums mit einer höheren Dielektrizitätskonstante gelöst. Wenn man dagegen, wie dies Malmström tut, davon ausgeht, daß infolge der Anziehung der Ionen der effektive Druck gegen die Wände des Gefäßes kleiner als der osmotische Druck wird, so würde daraus folgen, daß bei einer Volumvergrößerung eine Arbeit verbraucht wird, um die Ionen voneinander zu entfernen, welche Arbeit dann als gesteigerte elektrische Energie der Ionen, als geladene Körper betrachtet, wiedergefunden werden müßte. Nach der Betrachtungsweise von Kjellin folgt hingegen eine konstante „Ladungsenergie" der Ionen.

Die Zustandsgleichung der Ionen in Lösung ergibt sich hiernach zu

$$\left(p + \frac{a}{\sqrt[3]{v^4}}\right) v = p_\infty v_\infty .$$

Das Dissoziationsgleichgewicht ergibt sich zu

$$\frac{p_\infty v_\infty}{RT} \log C_j - \frac{4 \cdot a}{2{,}3025\, RT} \sqrt[3]{C_j} - \log C_a = \log K.$$

Hierin ist C_j die Ionenkonzentration.

Die hiernach berechneten Werte für das molare Leitvermögen von KCl und NaCl fallen sehr befriedigend aus.

Die sich hieran anschließenden Betrachtungen Milners (1912, 1913) und diejenigen von P. Hertz (1912) gehören schon in das Gebiet der neueren, in die Zukunft gehenden Entwicklung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Auf ihnen haben Niels Bjerrum (1918) und Richard Lorenz (1920) mit den von ihnen begonnenen Arbeiten aufgebaut.

Die Theorie von Niels Bjerrum.

Von den beiden zuletzt erwähnten Arbeiten ist diejenige von Niels Bjerrum an erster Stelle zu nennen. Es wird sich zeigen, daß die Untersuchungen von Rich. Lorenz, wenn auch unabhängig von ihr angestellt, sich zu der Theorie von Niels Bjerrum in der Weise verhalten, daß sie den Ausbau und die besondere Erforschung eines Teiles derselben, nämlich des „Leitfähigkeitskoeffizienten" darstellen. Die Theorie von Niels Bjerrum[1]) fußt ebenfalls auf der Einführung der elektrischen Kräfte und zeichnet sich dadurch aus, daß sie alle Bestandteile der klassischen Theorie enthält, die sie aber als Einzelerscheinungen behandelt, welche durch besondere Beziehungen miteinander verknüpft werden. Unter dem Aktivitätskoeffizienten f_a wird der Einfluß der zwischen den Ionen wirkenden Kräfte auf die Aktivität der Ionen verstanden. Der Ausdruck „Aktivität" würde sich in diesem Zusammenhange im Deutschen passend als „Wirksamkeit" wiedergeben lassen. Der Aktivitätskoeffizient würde dann den Wirksamkeitsgrad der Ionen, oder Wirkungs-

[1]) Niels Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochem. 24 (1918), 321; Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 109 (1920), 275.

fähigkeit der Ionen darstellen. Der „Leitfähigkeitskoeffizient" f_μ bezeichnet den Einfluß der zwischen den Ionen wirksamen Kräfte auf das Leitvermögen. Die nachfolgenden Teile dieses Buches werden ergeben, daß Lorenz diesen Koeffizienten im Sinne von Ionenbeweglichkeiten, Ionenleitvermögen auffaßt. Der osmotische Koeffizient f_0 gibt den Einfluß der Kräfte zwischen den Ionen auf den osmotischen Druck wieder. Die Theorie sieht vor, noch andere derartige Koeffizienten einführen zu können. Es ist von großer Wichtigkeit, die Werte dieser Koeffizienten auf Grund der kinetischen Vorstellungen von den Lösungen theoretisch zu berechnen und die Beziehungen zwischen ihnen abzuleiten, und ebenso dieselben einzeln experimentell zu bestimmen. Bezüglich des osmotischen Koeffizienten stellt sich Niels Bjerrum auf den Standpunkt Milners. Diese Berechnungen führen nicht zu einem einfachen Ausdruck für diesen Koeffizienten, doch war es Milner möglich, für einen einwertigen zweiteiligen Elektrolyten den Wert desselben angenähert durch eine numerische Berechnung zu bestimmen und zwar bis zu einer Konzentration von 0,2. Milners berechnete Werte werden mit ziemlicher Annäherung durch die Formel

$$1 - f_0 = 0{,}27\sqrt{[S]}$$

dargestellt, in der $[S]$ die molare Konzentration bedeutet. Dies geht aus folgender Tabelle hervor:

	Werte für $1 - f_0$.		
$[S]$	nach Milner	$0{,}27\sqrt{[S]}$	$0{,}17\sqrt[3]{[S]}$
0,0001	0,0028	0,0027	
0,001	0,0087	0,0085	
0,01	0,0265	0,027	0,037
0,1	0,081	0,085	0,079
0,2	0,112	0,121	0,099

Macht man die Annahme, daß die starken Elektrolyte vollständig in ihre Ionen gespalten sind, so lassen sich die osmotischen Koeffizienten aus Gefrierpunktsbestimmungen ermitteln. Innerhalb der Konzentrationsgrenzen 0,01—0,2 lassen sich die osmotischen Koeffizienten auch durch die Formel

$$1 - f_0 = 0{,}17[S]^{1/3}$$

wiedergeben (siehe obige Tabelle).

Die Beziehung zwischen dem Aktivitätskoeffizienten und dem osmotischen Koeffizienten ergibt sich auf thermodynamischem Wege in folgender Weise:

$$f_a = [S]\frac{df_0}{d[S]} = 1 + [S]\frac{d\ln f_0}{d[S]}.$$

Bei Einführung der $[S]^{1/3}$-Formel ergibt sich hieraus für den Aktivitätskoeffizienten

$$\ln f_a = -4\,k[S]^{1/3},$$

worin $k = 0{,}17$ ist.

Für KCl gelten die Gleichungen

$$1 - f_0 = 0{,}146[S]^{1/3},$$

$$\log f_a = -0{,}25[S]^{1/3}.$$

Milners Versuch, den Leitfähigkeitskoeffizienten als P/P_0 zu setzen, worin P der osmotische Druck der Ionen ist, während P_0 den osmotischen Druck darstellt, der herrschen würde, wenn die Ionen nicht geladen wären, wird von Niels Bjerrum nach sorgfältiger kritischer Prüfung der Milnerschen Ableitungen verworfen. Aus den Untersuchungen von Gosh (siehe S. 192) ergibt sich

$$i = z\left(1 + \frac{1}{3}\ln f_\mu\right),$$

worin i der alte van't Hoffsche Faktor und z die Zahl der Ionen ist, in welche eine Molekel des gelösten Stoffes gespalten wird. Da nun

$$f_0 = \frac{i}{z}$$

ist, so ergibt sich also

$$f_0 = 1 + \frac{1}{3}\ln f_\mu.$$

Verbindet man diese Formel mit derjenigen der Aktivitätskoeffizienten, so ergibt sich

$$\ln f_a = \frac{4}{3}\ln f_\mu.$$

Aus Milners Untersuchung würde $f_a = f_\mu$ folgen. Dies wäre die Gültigkeit der klassischen Theorie auch für die starken Elektrolyte, während Niels Bjerrum die vorher erwähnte logarithmische Formel experimentell besser bestätigt findet. Aus der Theorie von Hertz hat Niels Bjerrum noch keinen Aktivitäts-

koeffizienten abgeleitet, er vermißt noch die sorgfältige Durcharbeitung derselben, hält sie im übrigen als die besser begründete. In den nachfolgenden Teilen dieses Buches wird gezeigt, wie weit diese Theorie mit der Erfahrung übereinstimmt. Da sich die Beobachtungen, wie wir sehen werden, innerhalb der hier in Rede stehenden Konzentration, nämlich bis etwa zur Konzentration 0,1 völlig genau von der Theorie wiedergeben lassen, so folgt demgemäß, wenn

$$f_\mu = \frac{\mu}{\mu_0}$$

gesetzt wird, aus der Gleichung (siehe S. 164)

$$B\,(\mu_0 - \mu) = \psi\,(\omega)$$

für den Leitfähigkeitskoeffizienten

$$1 - f_\mu = \frac{1}{B}\,\psi(\omega).$$

Hierbei sind jedoch diejenigen Vorbehalte zu beachten, welche sich auf das Verhältnis zwischen Ionenleitfähigkeit (Ionenbeweglichkeit) und Leitvermögen beziehen und von welchen weiter unten (vgl. z. B. S. 170) die Rede sein wird.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, ist somit die Frage, des Leitfähigkeitskoeffizienten noch nicht geklärt, was ja Niels Bjerrum ebenfalls hervorhebt.

Soweit sich die nachfolgend beschriebenen Arbeiten von Rich. Lorenz auf das Ionenleitvermögen (Ionenbeweglichkeit) beziehen, würde man diese im Sinne der Theorie von Niels Bjerrum als „Untersuchungen über die Natur des Leitfähigkeitskoeffizienten" bezeichnen können. Sie führen, wie schon erwähnt, den Autor zu der Ansicht, daß der Leitfähigkeitskoeffizient in Eigenschaften der Ionenbeweglichkeit begründet ist.

Nunmehr gehen wir dazu über, diese Eigenschaften der Ionenbeweglichkeiten aufzusuchen.

Die Stromleitungsgleichung.

Wir denken uns ein von zwei Elektroden abgeschlossenes parallelwandiges oder zylindrisches Gefäß, in welchem sich ein Elektrolyt befindet. Die Achse des Gefäßes soll der x-Achse des

Koordinatensystems parallel sein. Wir richten unsere Aufmerksamkeit auf einen etwa in der Mitte des Troges befindlichen Querschnitt, und betrachten ein in dessen Nähe befindliches elektrisch geladenes Teilchen (Ion) in der Flüssigkeit. Wenn auf dieses eine Kraft in Gestalt eines Potentialgefälles in der Richtung der x-Achse zur Kathode wirkt, so soll es die Eigenschaft haben, durch den betrachteten Querschnitt hindurch zur Kathode zu wandern. Die Geschwindigkeit in cm/sek, die das Teilchen unter dem Einfluß der Einheit des Potentialgefälles 1 Volt/cm erlangt, soll die Beweglichkeit des Teilchens heißen und mit $\mathfrak{U}$ bezeichnet werden, wenn das Teilchen einwertig ist (eine positive Ladung trägt). Nunmehr denken wir uns parallel zu dem schon betrachteten Querschnitte, und hinter dem soeben betrachteten Teilchen in unserem Troge, in der Entfernung von $\mathfrak{U}$ cm einen zweiten Querschnitt abgegrenzt. Es ist dann klar, daß jedes Teilchen, das gerade auf diesem zweiten Querschnitt sich befindet, unter dem Einfluß des Potentialgefälles 1 Volt/cm nach Verlauf von 1 sek den ersten Querschnitt gerade erreichen wird. Mithin werden alle Teilchen, welche sich zwischen diesen beiden Querschnitten befinden, unter diesen Umständen während der Zeiteinheit durch den ersten Querschnitt gewandert sein. Wenn die Teilchen nicht einwertig, sondern ν-wertig sind, ist ihre Geschwindigkeit unter dem Einflusse von 1 Volt/cm ν-mal so groß, also $\nu\,\mathfrak{U}$ cm/sec. Wenn ferner das Potentialgefälle nicht 1 Volt/cm, sondern e Volt/cm ist, so ist die Geschwindigkeit des Teilchens

$$e\,\nu\,\mathfrak{U} \text{ cm/sec.}$$

Nunmehr denken wir uns den zweiten Querschnitt vom ersten in der Entfernung von $e\,\nu\,\mathfrak{U}$ cm angebracht, dann ist klar, daß alle zwischen diesen beiden Querschnitten befindlichen ν-wertigen Teilchen unter dem Einfluß des Potentialgefälles e Volt/cm nach Verlauf von einer Sekunde durch den ersten Querschnitt gewandert sein werden. Der Raum, welcher durch die beiden Querschnitte ausgeprägt wurde, ist

$$e\,\nu\,\mathfrak{U}\,q \text{ cm}^3\,,$$

wenn q die Fläche des Querschnittes in cm^2 ist. Weiter soll angenommen werden, daß die Konzentration der Lösung im Troge an den betrachteten Kationen $[K]$ ist. Dann ist $[K]10^{-3}$ die An-

zahl der Mole im cm^3, und es enthält der Raum zwischen den beiden Querschnitten

$$e \nu \mathfrak{U} q [K] 10^{-3} \text{ Mole},$$

und dies ist mithin die Anzahl der Mole, die in der Zeiteinheit unter dem Einfluß der Krafteinheit durch den Querschnitt wandern. Nennen wir diese Anzahl a, so ist also

$$a = e \nu \mathfrak{U} q [K] 10^{-3} .$$

Eine völlig gleichgeartete Betrachtung können wir auch für die Anionen anstellen. Ihre Konzentration sei $[A]$, ihre Wertigkeit ξ und ihre Beweglichkeit, wenn sie einwertig sind, sei $\mathfrak{V}$. Die Anzahl der in der Zeiteinheit den Querschnitt in entgegengesetzter Richtung durchwandernden Mole (Anionen) ist dann

$$b = e \xi \mathfrak{V} q [A] 10^{-3} .$$

Nunmehr soll die Elektrizitätsmenge berechnet werden, welche bei dieser Wanderung beiderseits durch den Querschnitt geschleppt wird. Jedes einzelne Kationenmol führt die Elektrizitätsmenge νF, jedes Anionenmol ξF mit sich. Die Gesamtmenge der den Querschnitt eines Leiters während der Zeiteinheit durchströmenden Elektrizitätsmenge ist die Stromstärke. Es sind a Mole Kationen und b Mole Anionen, welche den Querschnitt in der Sekunde durchwandern, mithin ist die Stromstärke

$$J = \nu F a + \xi F b .$$

Die Zahlen a und b sind oben berechnet, setzen wir sie demgemäß in diese Gleichung ein, so ist also die Stromstärke

$$J = e \nu^2 F \mathfrak{U} q [K] 10^{-3} + e \xi^2 F \mathfrak{V} q [A] 10^{-3} .$$

Schon bei der Aufstellung der Größe e ist die stillschweigende Voraussetzung gemacht, daß das Potentialgefälle wenigstens über jedem Zentimeter des Troges gleichmäßig abfällt. Setzen wir einen völlig gleichmäßigen Abfall im ganzen Troge, also einen Trog von völlig genau bestimmter geometrischer Form voraus, wie dies von vornherein angenommen wurde, und ferner einen Elektrolyten, der in allen seinen Teilen gleichmäßig beschaffen ist, also keine Konzentrationsunterschiede von Ort zu Ort aufweist, dann ist

$$e = \frac{E}{l} ,$$

worin E die Spannung am Troge und l seine Länge (Elektrodenentfernung) ist. Obige Gleichung nimmt dann die Form an

$$J = EF\frac{q}{l}\,10^{-3}\{[K]_1\nu^2\mathfrak{U} + [A]\xi^2\mathfrak{B}\}.$$

Dies ist die Stromleitungsgleichung für den Fall eines zweiionigen Elektrolyten, also eines solchen, der zwei Arten von Teilchen abspaltet, wie z. B.

$$KCl = K^{\cdot} + Cl' \ ,$$
$$ZnCl_2 = Zn^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl' \ ,$$
$$FeCl_3 = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl' + Cl' + Cl' \ .$$

An Stelle der Beweglichkeiten $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{B}$, welche die Geschwindigkeit eines Ions, wenn es einwertig ist, unter dem Einfluß der Einheit des Potentialgefälles bedeutet, läßt sich noch eine andere Ionenbeweglichkeit definieren, nämlich diejenige Geschwindigkeit, welche entsteht, wenn auf ein Ion von beliebiger Wertigkeit die Einheit des Potentialgefälles wirkt. Diese ist

$$\nu\mathfrak{U} = U \quad \text{und} \quad \xi\mathfrak{B} = V \ .$$

Dann nimmt die Stromleitungsgleichung die Form an

$$J = EF\frac{q}{l}\,10^{-3}\{[K]\nu U + [A]\xi V\}.$$

Die Stromleitungsgleichung läßt sich in völliger Allgemeinheit ableiten[1]), wobei eine beliebige Zahl, sowohl von Kationen und Anionen der verschiedensten Arten und Wertigkeiten, vorausgesetzt werden kann, als auch die verschiedensten treibenden Kräfte, z. B. neben den elektrischen, durch Konzentrationsunterschiede hervorgebrachte osmotische. Hier soll nur die sich ausschließlich auf elektrische treibende Kraft, und daher auf homogene Verteilung des Elektrolyten, also osmosedifferenzfreier Lösung bezügliche allgemeine Gleichung[2]) angeführt werden. Sind $[K_1]$, $[K_2]$, $[K_3]$, ..., $[A_1]$, $[A_2]$, $[A_3]$, ..., die Konzentrationen in Molen/Liter der verschiedenen Kationen und Anionen, ν_1, ν_2, ν_3, ..., ξ_1, ξ_2, ξ_3, ..., deren Wertigkeiten und U_1, U_2, U_3, ..., V_1, V_2, V_3, deren Beweglichkeiten in cm/sec unter dem

[1]) Max Planck, Ann. d. Phys. [3] 39 (1990), 161.

[2]) Vgl. auch H. Jahn, Grundriß der Elektrochem. 2. Aufl. Wien 1905. Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 106 (1919), 49.

Einfluß der Einheit des Potentialgefälles 1 Volt/cm, so ist die Stromleitungsgleichung

$$J = EF\frac{q}{l}\,10^{-3}\{[K_1]\nu_1 U_1 + [K_2]\nu_2 U_2 + \ldots + [A_1]\xi_1 V_1 + [A_2]\xi_2 V_2 + \ldots\}.$$

Beispiel. In einer Kochsalzlösung sei die gleiche Konzentration der Kationen und der Anionen 0,01 normal. Die relativen Beweglichkeiten (FU und FV siehe S. 127) bei 18° sind $Na^{\cdot} = 43{,}5$ und $Cl' = 65{,}4$. Die angelegte Spannung am Troge sei 5 Volt, sein Querschnitt (ebenso Elektrodenfläche) sei 10 cm², die Elektrodenentfernung betrage 4 cm, dann ist die hindurchgehende Stromstärke

$$J = 5\frac{10}{4}\,10^{-3}\{0{,}01 \cdot 43{,}5 + 0{,}01 \cdot 65{,}4\} = 0{,}014 \text{ Ampere.}$$

In Wirklichkeit wird die Stromstärke wegen der Polarisation an den Elektroden, die hier unberücksichtigt geblieben ist, etwas kleiner sein.

Wird die Stromleitungsgleichung in den hier vorgetragenen Formen geschrieben, so muß zu ihr das Gesetz der Elektroneutralität als Ergänzung hinzutreten. In Wirklichkeit ist es natürlich nicht möglich, daß in einem Elektrolyten eine beliebige Zahl von Kationen und Anionen der verschiedensten Wertigkeiten vorhanden sei, vielmehr ist jeder Elektrolyt so beschaffen, daß sich alle positiven und negativen Ladungen gegeneinander gerade ausgleichen. Die Bedingungsgleichung, welche dies allgemein zum Ausdruck bringt, lautet

$$[K_1]\,\nu_1 + [K_2]\,\nu_2 + \ldots. = [A_1]\,\xi_1 + [A_2]\,\xi^2 + \ldots.$$

oder aber

$$\sum [K]\,\nu = \sum [A]\,\xi\ .$$

Beispiel. Bei der Dissoziation eines Salzes von der Form MCl_2, worin M ein zweiwertiges Metall ist, ist die Konzentration der Cl'-Ionen stets doppelt so groß, wie diejenige der $M^{\cdot\cdot}$-Ionen. Also ist

$$[A] = 2\,[K]\ .$$

Nach dem Gesetz der Elektroneutralität ist, wenn das Salz MCl_2 allein vorhanden ist

$$2[K] = [A]\ .$$

Dies ist, wie ersichtlich, mit obigem Befunde identisch.

Molares Leitvermögen.

Frei von jeder Hypothese über die Art der Spaltung eines Elektrolyten bei seiner Auflösung kann nur das molare Leitver-

mögen definiert werden, nicht aber das „äquivalente".[1]) Bei seiner ausnahmslosen Verwendung muß man in gleicher Weise von vornherein davon ausgehen, die Lösungen selbst nach molaren Konzentrationen (Grammmolekül, Formelgewicht eines Stoffes im Liter) herzustellen.[2]) Das molare Leitvermögen ist definiert, als das Leitvermögen dividiert, durch die molare Konzentration im cm^3. Bezeichnet man die molare Konzentration, wie dies in der Chemie üblich ist, auf Liter bezogen mit $[S]$, und das Leitvermögen mit $\varkappa$, so ist das Molarleitvermögen

$$\mu = \frac{\varkappa}{[S]\,10^{-3}}.$$

Hierin ist das Leitvermögen $\varkappa$ (spezifisches Leitvermögen) definiert als

$$\varkappa = \frac{l}{q}\,\frac{J}{E}.$$

Die Bedeutung dieser Größe wird sofort ersichtlich, wenn man sie aus der Stromleitungsgleichung (S. 123) bildet. Es ist

$$\varkappa = 10^{-3} F \{[K_1]\,\nu_1 U_1 + [K_2]\,\nu_2 U_2 + \ldots . + [A_1]\,\xi_1 V_1 + [A_2]\,\xi_2 V_2 + \ldots\}.$$

Hieraus folgt das Molarleitvermögen durch Division mit $[S]\,10^{-3}$ zu

$$\mu = \frac{F}{[S]}\{[K_1]\,\nu_1 U_1 + [K_2]\,\nu_2 U_2 + \ldots + [A_1]\,\xi_1 V_1 + [A_2]\,\xi_2 V_2 + \ldots\}.$$

Dieses Molarleitvermögen besitzt die Eigenschaft, mit abnehmender Konzentration (mit steigender Verdünnung) anzusteigen und einem Grenzwerte zuzustreben. Als Beispiel diene die nachfolgende Tabelle für KCl bei 18° nach Kohlrausch.

---

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 106 (1919), 50. — Bereits R. Wegscheider, Wiener Akad. Ber. Abt. IIb. 1902. S. 441, hat auf die Unzuträglichkeiten aufmerksam gemacht, welche das „Äquivalentleitvermögen" nach den verschiedensten Richtungen mit sich bringt.

[2]) Nicht, wie es in der Chemie üblich ist, nach „Normallösungen". Beispielsweise ist bei der Herstellung von einer normalen Schwefelsäure, also bei der Verdünnung von $\frac{H_2SO_4}{2} = 49$ g Schwefelsäure mit Wasser zu einem Liter Lösung, vorausgesetzt, daß Schwefelsäure zwei $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet. Dies ist für titrimetrische Bestimmungen richtig, braucht aber deswegen in bezug auf das Leitvermögen, bei welchem Gleichgewichtszustände zur Untersuchung kommen, noch lange nicht zutreffend zu sein.

Molares Leitvermögen von KCl (18°).

[S]	$\varkappa \cdot 10^4$	μ
1	982,7	98,27
0,5	512,7	102,41
0,2	215,9	107,96
0,1	112,0	112,03
0,05	57,88	115,75
0,02	23,99	119,96
0,01	12,24	122,43
0,005	6,221	124,41
0,002	2,526	126,31
0,001	1,273	127,34
0,0005	0,6406	128,11
0,0002	0,2575	128,77
0,0001	0,1291	129,07
0 (Grenzwert)		130,10

Der Grenzwert, welcher der Konzentration $[S] = 0$ entspricht, soll mit μ_0 bezeichnet werden. Es kann versucht werden, aus der Stromleitungsgleichung auch die Bedeutung des Wertes für μ_0 abzuleiten. Dies ist jedoch nicht ohne besondere Annahmen möglich und kann erst später zur Sprache kommen. Durch Messung ist, wie auch aus der Tabelle 18 über KCl ersichtlich ist, der Grenzwert μ_0 nicht erreichbar. Er muß extrapoliert werden. Dies erweist sich bei näherer Betrachtung als eine äußerst schwierige Aufgabe.[1]) Folgende Methoden kommen dafür in Betracht:

1. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes oder ähnlicher Formeln.

2. Die Regeln von Ostwald, Walden und Bredig (O.W.B.-Regel).

3. Die Extrapolationsformeln von Kohlrausch.

Hierzu treten die neueren Bestrebungen, die Extrapolation durch den Übergang auf die Ionenbeweglichkeit, auf eine rationelle Grundlage zu stellen. (Siehe hierüber unter Ionenbeweglichkeit.)

Diese drei Punkte sollen im folgenden ganz kurz besprochen werden. An sich, und im Sinne der klassischen Auffassung der Ionentheorie gehörte eigentlich die Extrapolationsfrage nicht in

[1]) Vgl. hierüber R. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 108 (1919), 81; 108 (1919), 191.

eine Schrift über Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Es hat sich aber bei Gelegenheit dieser Untersuchungen erwiesen, daß die Frage der Extrapolation und der Ionenbeweglichkeit überhaupt nicht endgültig gelöst ist, und aus diesem Grunde wird sie zu einer der wichtigsten Grundlagen der ganzen Betrachtungsweise.

Massenwirkungsgesetz.

Wäre das Massenwirkungsgesetz für starke Elektrolyte gültig, würde also für diese das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gelten, so würde die Extrapolation des Grenzwertes des molaren Leitvermögens nach dieser Formel auf einer rationellen Grundlage ruhen. Gleichzeitig würde für diese Elektrolyte die klassische Form der Dissoziationstheorie gelten, es wären „Dissoziationsgrade" in ihnen enthalten. Die Angelegenheit der Extrapolation würde sich folgendermaßen gestalten. Der Grenzwert des molaren Leitvermögens, welcher der Konzentration $[S] = 0$ entspricht, sei mit μ_0 bezeichnet. Der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten kann unabhängig von jeder Annahme über die Art und Spaltung eines Elektrolyten definiert werden, auch braucht keinerlei Zusammenhang mit dem Leitvermögen und seinem Grenzwert $\left(\text{also etwa } \alpha = \frac{\mu}{\mu_0}\right)$ vorausgesetzt zu werden.[1]) Bezeichnet $[S]$ die chemische Gesamtkonzentration des Elektrolyten und $[\dot{S}]$ die infolge von Dissoziation aus dieser verschwindende Konzentration (Anzahl der Mole im Liter), so ist der Dissoziationsgrad α

$$\alpha = \frac{[\dot{S}]}{[S]} \quad \text{bzw.} \quad [\dot{S}] = \alpha [S] .$$

Für einen zweiteiligen einwertigen Elektrolyten gilt nach S. 124

$$\varkappa = 10^{-3} F \{[K] U + [A] V\} .$$

Hierbei ist, wenn das Salz allein vorhanden ist, stets

$$[K] = [A] .$$

Und ferner muß sein, da jedes Mol Salz stets ein Mol Kation und ein Mol Anion abspaltet

$$[\dot{S}] = [K] = [A] = \alpha [S] ,$$

---

[1]) Vgl. R. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 106 (1919), 49.

letzteres nach obiger Definition. Also ist das Leitvermögen

$$\varkappa = 10^{-3} F \cdot \alpha [S] \{U + V\} .$$

Mithin ist die molare Leitfähigkeit

$$\mu = \frac{\varkappa}{[S] 10^{-3}} = \alpha F \{U + V\}$$

oder

$$\mu = \alpha \{u + v\} ,$$

wenn

$$FU = u \quad \text{und} \quad FV = v$$

gesetzt wird. Letztere Größen bezeichnet man als relative Ionenbeweglichkeiten (Ionenleitfähigkeiten siehe S. 150 u. fgde.). Der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit soll nun nach der klassischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation dadurch charakterisiert sein, daß hier

$$\alpha = 1$$

ist, d. h. daß die Dissoziation vollständig ist, denn $\alpha = 1$ bedeutet

$$[S] = [S] .$$

Mithin ist

$$\mu_0 = \{u + v\} .$$

Die klassische Theorie schiebt, wie aus diesen Gleichungen hervorgeht, die Veränderlichkeit der molaren Leitfähigkeit auf die Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades, denn aus der Gleichung der molaren Leitfähigkeit und ihres Grenzwertes geht nun hervor

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \alpha ,$$

was ja die Bestimmungsgleichung des Dissoziationsgrades sein soll (vgl. hierüber auch S. 155 u. 156).

Weiter soll dann die Größe α dem Massenwirkungsgesetz gehorchen.

Dies nimmt für einen zweiteilig-einwertigen Elektrolyten die Form an

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} [S] = K.$$

Diese Gleichung stellt, in der Form

$$\frac{1}{\alpha [S]} = \frac{1}{K} \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

geschrieben, eine Hyperbel dar, denn setzt man

$$\frac{1}{\alpha [S]} = y, \quad \frac{1}{K} = A, \quad \alpha = x,$$

so wird aus ihr der Ausdruck

$$y = A \frac{x}{1 - x}.$$

Dies ist der Ausdruck für eine Hyperbel; es ist nämlich hieraus

$$y - y x - A x = 0 .$$

Die allgemeine Gleichung zweiten Grades lautet

$$a x^2 + 2 b x y + c y^2 + d x + c y + f = 0 ,$$

Dieser Ausdruck ist

für $b^2 - ac < 0$ eine Ellipse,
für $b^2 - ac = 0$ eine Parabel,
für $b^2 - ac > 0$ eine Hyperbel.

In unserem Falle ist, wie der Vergleich der beiden letzten Gleichungen gibt

$$b^2 - ac = + \frac{1}{4} , \quad \text{also} \quad > 0 .$$

Mithin ist unsere Kurve eine Hyperbel.

Andererseits läßt sich die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes schreiben

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^2}{1 - \frac{\mu}{\mu_0}} [S] = K$$

und dies läßt sich auf die Form bringen (siehe S. 108)

$$\mu_0 - \mu = \mu^2 a [S] ,$$

worin

$$a = \frac{1}{K \mu_0}$$

ist. Ist nun eine Reihe von zusammengehörigen Werten von μ und $[S]$ beobachtet, so lassen sich aus dieser Gleichung die beiden Konstanten a und μ_0 bestimmen, womit die Extrapolation gelöst wäre. Solcher Art kann bei schwachen Elektrolyten verfahren werden.

Da nun aber, wie wir oben gesehen haben, das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für starke Elektrolyte versagt, so müßte die Extrapolation nach einer der vielen oben S. 106 erwähnten Ersatzgleichungen vorgenommen werden; hierbei ist die Wahl schwierig.

Über die hierbei von Kohlrausch bevorzugten Gleichungen

$$\mu_0 - \mu = a\,[S]^{1/2}$$

und

$$\mu_0 - \mu = b\,[S]^{1/2}\,,$$

sowie deren Handhabung und weitere Verbesserung wird weiter unten berichtet (siehe S. 133).

Regel von Ostwald, Walden und Bredig.
(O. W. B.-Regel.)

Die meistgebrauchte Methode der Grenzwertbestimmung besteht darin, daß man zu jedem gemessenen Werte des Molarleitvermögens bei bestimmter Verdünnung (μ) eine gewisse Größe addiert (dieselbe soll mit Δ bezeichnet werden), die man einer Tabelle entnimmt.[1]) Die Tabelle gilt in erster Linie für die Na-Salze der Säuren und für die Cl-Salze der Basen. Der Grenzwert wird gefunden aus der Gleichung

$$\mu_0 = \mu + \Delta\,.$$

Die Δ-Werte für Verdünnungen (v) zwischen 32 und 1024 sind für einwertige Stoffe in rez. Ohm[2]) für 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
Δ	(15)	11,7	8,5	6,4	4,2	3,2

Die verschiedenen μ_0-Werte, welche man nach diesem Verfahren aus den bei den verschiedenen Verdünnungen gemessenen μ-Werten erhält, stimmen untereinander in der Tat meist in vor-

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 1 (1887), 75; 2 (1868), 843. P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 1 (1887), 529; 2 (1888), 49. G. Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 12 (1893), 231.

[2]) Nach G. Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 13 (1894), 191. Die Bredigsche Tabelle ist im Original in rec. Siemens-Einheiten gegeben, und unbegreiflicherweise in verschiedene Lehrbücher der Elektrochemie, in denen das molare Leitvermögen nach rec. Ohm gerechnet wird, ohne Umrechnung übergegangen. Die obigen Zahlenangaben sind umgerechnet. Vgl. hierüber Rich. Lorenz und J. Posen, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 96 (1916), 81 auf S. 90. Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 108 (1919), 81.

züglicher Weise überein, so daß es möglich wird, μ_0 als einen Mittelwert zu erhalten. Zur Veranschaulichung sei dies bei Tetramethylammoniumchlorid wiedergegeben.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	106,0	110,1	113,4	116,0	117,6	119,2
Δ	15	11,7	8,5	6,4	4,2	3,2
μ_0	121,0	121,8	121,9	122,4	121,8	122,4

Trotzdem darf dies nicht als ein Beweis der Richtigkeit dieser Regel angesehen werden, wie sich sofort zeigt, wenn man sie theoretisch begründet. Dies letztere ist kürzlich gelungen.[1]) Hierbei hat sich gezeigt, daß diese Regel im wesentlichen auf die von Kohlrausch angegebene Extrapolationsformel (siehe hierüber den folgenden Abschnitt) von der Form

$$\mu_0 - \mu = a\,[S]^{1/2}$$

hinauskommt. Ist die Konstante a bekannt, so lassen sich die Differenzen

$$\mu_0 - \mu = \Delta$$

theoretisch berechnen. Nun ist zwar b theoretisch nicht zu ermitteln, empirisch aber außerordentlich genau, weil die Formel die Forderung einer linearen Beziehung enthält, die durch graphische Methoden sofort eine, das Beobachtungsmaterial sehr verallgemeinernde Gestalt gewinnt (vgl. hierüber S. 134).

Weiter zeigte sich, daß die Konstanten a für die sämtlichen Ammoniumbasen so ähnlich sind, daß sie unbedenklich durch einen Mittelwert dargestellt werden können. Als brauchbarer Mittelwert ergab sich

$$a = 91{,}54\,.$$

Hierdurch wird die Extrapolationsformel von Kohlrausch in der Tat universell, wie dies die O. W. B.-Regel fordert. Der Vergleich zwischen der solcher Art „theoretisch" berechneten Werten mit der O. W. B.-Regel ist in der nachstehenden Tabelle in den beiden ersten Δ-Reihen (Δ Theorie, und Δ O. W. B.) enthalten.

v	36	64	128	256	512	1024
Δ Theorie	16,18	11,44	8,09	5,72	4,05	2,86
Δ O.W.B.	(15)	11,7	8,5	6,4	4,2	3,2
Δ' (Mittel)	14,45	10,33	7,30	5,10	3,65	2,59
Δ NaCl	13,89	9,85	6,96	4,93	3,48	2,47

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 108 (1919), 81.

Diesem Vergleiche sind in der Tabelle in der dritten mit Δ' (Mittel) und in der vierten mit ΔNaCl bezeichneten Reihen noch weitere Δ-Werte beigefügt.[1]) Ersterer (Δ' Mittel) bezieht sich auf die anorganischen Salze NaCl, KCl, CsCl, KBr, KNO_3, KCNS, $KClO_3$, $AgNO_3$, KF, $NaNO_3$, LiCl, $LiNO_3$, KJO_3, $NaJO_3$, $LiJO_3$, NaF, RbCl, welche von Kohlrausch gemessen und extrapoliert wurden, Δ NaCl enthält die Δ-Werte für NaCl allein. Es ist ersichtlich, daß die Werte der O.W.B.-Regel in der Tat denen der Δ (Theorie) und Δ' (Mittel) entsprechen, und sie demgemäß dem Kohlrauschschen $[S]^{1/2}$ Extrapolationsgesetz gehorchen.[2]) Gleichzeitig sind unter Δ NaCl die Werte für NaCl allein beigefügt. Dies ist aus folgendem Grunde geschehen. Die O.W.B.-Regel soll in erster Linie für die Na-Salze der Basen und für die Cl-Salze der Säuren gelten. Weiter fordert die O.W.B.-Regel ihrer Natur nach einen gleichen Gang des molaren Leitvermögens bis zu μ_0 für alle Elektrolyte, also müßte sie im wesentlichen (oder genau) das Abbild der Δ-Werte von NaCl sein. Auch dies ist ungefähr, aber wie aus der Tabelle ersichtlich, nicht sehr genau der Fall.

„Hiernach ist die O.W.B.-Regel durchaus geeignet μ_0 in erster Annäherung auf eine äußerst rasche und bequeme Weise zu liefern, aber sie ist sicherlich nicht dazu angetan, genaue μ_0 zu geben."

Die Bedingungsgleichung für die O.W.B.-Regel läßt sich theoretisch angeben.[3]) Für einen zweiteiligen Elektrolyten ist bei Einführung der Theorie der Dissoziationsgrade (S. 127)

$$\mu = \alpha F[U + V].$$

Soll nun der Gang des molaren Leitvermögens für alle Stoffe derselbe sein, so ist, um die Folgen dieser Vorstellung zu unter-

---

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 108 (1919), 191.

[2]) Dies letztere geht bei dem von R. Lorenz angestelltem Vergleich auch noch besonders daraus hervor, daß er sich auch auf die andere von Kohlrausch angegebene Extrapolationsformel $\mu_0 = \mu = a[S]^{1/2}$ erstreckte. Diese Formel ergibt aber

v	32	64	126	256	512	1024
Δ	18,32	14,54	11,54	9,16	7,27	5,77

woraus in der Tat hervorgeht, daß die O.W.B.-Regel dem $[S]^{1/2}$-Gesetze von Kohlrausch entspricht.

[3]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 108 (1919), 191.

suchen, obiger Ausdruck nach der Konzentration zu differenzieren. Man erhält:

$$\frac{d\mu}{d[S]} = F\{U + V\}\frac{d\alpha}{d[S]}.$$

Hierbei ist (wie immer), vorausgesetzt, daß U und V von der Konzentration unabhängig sind. Für ein Standardsalz, z. B. NaCl, soll gelten:

$$\left(\frac{d\mu}{d[S]}\right)_1 = F\{U_1 + V_1\}\left(\frac{d\alpha}{d[S]}\right)_1.$$

Darin ist U_1 die Beweglichkeit der Na'-Ionen, V_1 diejenige der Cl'-Ionen. Für ein anderes Salz, z. B. das Cl-Salz einer organischen Base, gilt dann:

$$\left(\frac{d\mu}{d[S]}\right)_2 = F\{U_2 + V_1\}\left(\frac{d\alpha}{d[S]}\right)_2.$$

U_2 ist die von U_1 verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit des organischen Kations, V_1 ist wieder das Cl'-Ion. Soll nun der Gang des molaren Leitvermögens in beiden Fällen derselbe sein, so muß

$$\left(\frac{d\mu}{d[S]}\right)_1 = \left(\frac{d\mu}{d[S]}\right)_2$$

sein, und mithin soll sein

$$F\{U_1 + V_1\}\left(\frac{d\alpha}{d[S]}\right)_1 = F\{U_2 + V_1\}\left(\frac{d\alpha}{d[S]}\right)_2.$$

Also weiter:

$$U_1\left(\frac{d\alpha}{d[S]}\right)_1 - U_2\left(\frac{d\alpha}{d[S]}\right)_2 = V_1\left\{\left(\frac{d\alpha}{d[S]}\right)_1 - \left(\frac{d\alpha}{d[S]}\right)_2\right\}.$$

Dies ist die Bedingungsgleichung für die O.W.B.-Regel, d. h. überhaupt für den Gedanken, daß man den Gang des Leitvermögens eines Elektrolyten auf einen anderen (innerhalb der Theorie variabler Dissoziationsgrade) übertragen darf.

Würde bei zwei Elektrolyten der Gang der Dissoziationsgrade mit der Verdünnung derselbe sein, so wäre also

$$\left(\frac{d\alpha}{d[S]}\right)_1 = \left(\frac{d\alpha}{d[S]}\right)_2$$

und folglich müßte sein:

$$U_2 = U_1.$$

In solchem Falle wäre die O.W.B.-Regel also nur bei gleicher Beweglichkeit der Kationen möglich.

Der Gedanke eines gleichen Ganges der molaren Leitfähigkeit für alle Elektrolyte setzt also im allgemeinen einen ungleichen Gang der Dissoziationsgrade voraus. Dies liegt im Bereiche der Möglichkeit und steht, wie sich zeigen läßt, bei Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes mit diesem in Einklang, wenn die Affinitätskonstanten verschieden sind.

Extrapolationsformeln von Kohlrausch.

Friedrich Kohlrausch versuchte das Extrapolationsproblem durch Aufsuchung einer möglichst geeigneten Funktion auf empirischem Wege an einem möglichst genauen Beobachtungsmaterial zu lösen.[1]) Er fand, „daß sich das Äquivalentleitvermögen von starken Salzen merklich vollkommen, nämlich bis auf einige Zehntausendstel seines Wertes durch den einfachen Ausdruck

$$\mu_0 - \mu = a\,[S]^{1/2}$$

darstellen läßt", worin a eine Konstante und $[S]$ die Konzentration des Salzes bedeutet. Trägt man die Werte $[S]^{1/2}$ als Abszissen und μ als Ordinaten ein, so muß ein linearer Verlauf zutage treten.[2]) Kohlrausch hat diese Zeichnungen für die von ihm untersuchten Salze auf photographischem Wege wiedergegeben, und zwar „um jede Willkürlichkeit auszuschließen, ohne Ausgleichungen, durch Verbindung der beobachteten Punkte mit dem Lineal". Sie sind in nachstehender Figur 10 ebenfalls wiedergegeben. Man kann sich leicht durch Anlegen des Lineals an die von Kohlrausch gezeichneten Linien davon überzeugen, daß sie nicht völlig gerade sind (wie dies mit freiem Auge betrachtet, den Anschein hat), daß jedoch das Gesetz immerhin in ganz überraschend genauer Weise erfüllt ist. Demgemäß ist es möglich durch Verlängerung dieser Geraden bis zur Konzentration Null die Werte für μ_0 zu extrapolieren. Dies kann auch auf rechnerischem Wege geschehen, indem die Konstante a der Gleichung ausgewertet wird. Auf diese Weise hat Kohlrausch die Grenzwerte μ_0, und aus diesen die

[1]) F. Kohlrausch, Berl. Akad. Ber. 1899, S. 665; 1900, S. 1002; Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1907), 333.

[2]) Die Formel gilt nach Kohlrausch zwischen Konzentrationen von einem Zehntausendstel bis zu einigen Tausendstel normal herab. Sie war dadurch prüfbar, daß Kohlrausch unter Benutzung der Mittel der physikal.-technischen Reichsanstalt über direkte Messungen von entsprechender Genauigkeit bei solchen Verdünnungen verfügte.

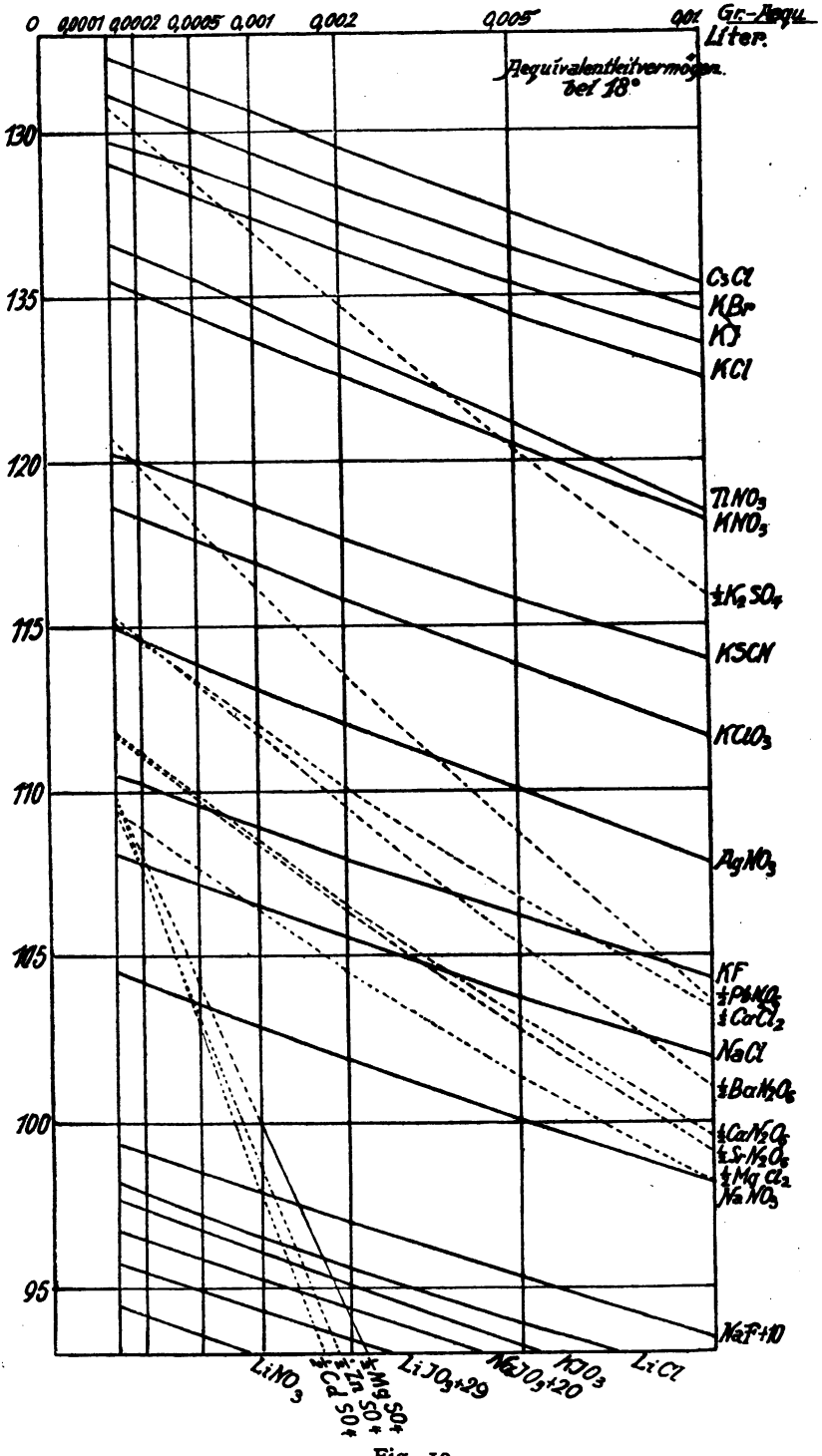

0 0,0001 0,0002 0,0005 0,001 0,002 0,005 0,01 Gr.-Aequ. Liter.
Aequivalentleitvermögen. bei 18°
130
135
120
115
110
105
100
95
CsCl
KBr
KJ
KCl
TlNO3
KNO3
½K2SO4
KSCN
KClO3
AgNO3
KF
½PbNO3
½CaCl2
NaCl
½BaN2O6
½CaN2O6
½SrN2O6
½MgCl2
NaNO3
NaF+10
LiNO3
½Cd SO4
½Zn SO4
½Mg SO4
LiJO3+29
NaJO3+20
KJO3
LiCl

Fig. 10.

Ionenbeweglichkeiten von $Cs^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, J', Br', Cl', F' ermittelt. Weiter wies Kohlrausch darauf hin, daß diese Formel ($[S]^{1/2}$) für stärkere Konzentrationen nicht mehr gilt. Will man bei diesen einen linearen Verlauf des molaren Leitvermögens erzielen, so muß man setzen:

$$\mu_0 - \mu = b[S]^{1/2},$$

worin b abermals eine Konstante bedeutet (siehe S. 109).

Weiter hat Kohlrausch versucht[1]) das ganze Gebiet durch die Gleichung

$$\mu_0 - \mu = c\mu^p [S]^{1/2}$$

zu beherrschen. Hierin sind c und p zwei Konstanten, $[S]$ die Konzentration. Mit dieser Formel wird ein weitgehender Anschluß an die Beobachtungen erzielt. Allerdings ist weder c noch p universell, sie schwanken von Salz zu Salz, aber die Berechnung im Einzelfalle ergibt eine Extrapolation auf μ_0. In der Form

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^p}{1 + \frac{\mu}{\mu_0}} [S]^{1/2} = c\,\mu_0{}^{p-1} = \text{konst.}$$

geschrieben, zeigt diese Formel einen gewissen Zusammenhang mit dem Massenwirkungsgesetz. Es verdient noch als wichtig hervor-

[1]) Fr. Kohlrausch, Berl. Akad. Ber. 1900, 1002. F. Kohlrausch und H. von Steinwehr, Berl. Akad. Ber. 1902, 581. F. Kohlrausch und Grüneisen, Berl. Akad. Ber. 1904, 1215. Die μ^p-Formel erwies sich bei allen einwertigen Salzen mindestens bis zu 0,1 normal herab als völlig brauchbar. In einzelnen Fällen ergaben sich Abweichungen durch Hydrolyse und andere Fehlerquellen. Silbernitrat zeigt eine zeitlich auch im Dunkeln verlaufende Hydrolyse, die durch das Pt-Mohr der Elektroden beschleunigt wird. Bei den Salzen aus ein- und zweiwertigen Ionen bewährte sich die μ^p-Formel ebenfalls zwischen Konzentrationen 0,0005 bis 0,1 häufig bis 0,2. In den stärksten Verdünnungen zeigten sich jedoch vielfach Abweichungen, und zwar ausnahmslos in derselben Richtung. Bei den aus zwei zweiwertigen Ionen gebildeten Salzen versagt das μ^p-Gesetz völlig. Hier wird am besten wieder die $[S]^{1/2}$-Formel angewendet. Im ganzen sind von Kohlrausch in diesem Zusammenhange folgende Salze untersucht worden: KCl, NaCl, LiCl, KNO_3, $NaNO_3$, $LiNO_3$, KJO_3, $NaJO_3$, $LiNO_3$, KBr, KJ, KCNS, $KClO_3$, KF, NaF, TlF, TlCl, $TlNO_3$, $AgNO_3$, CsCl, RbCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, Li_2SO_4, K_2SO_4, K_2CrO_4, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $CuSO_4$, $CaCrO_4$, $MgCrO_4$. Die Beobachtungen von Kohlrausch sind in ganz vorzüglicher und ausführlicher Weise in J. J. van Laar, Lehrbuch der theoret. Elektrochemie. Leipzig u. Amsterdam 1907. S. 29, wiedergegeben.

gehoben zu werden, daß die μ_0-Werte aus der $[S]^{1/2}$-Formel extrapoliert etwas kleiner sind, als die aus der μ^p-Formel folgenden.

Leider steht der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Formel ihre schwierige Handhabung entgegen, der gegenüber ihre Vorteile doch nicht groß genug sind. Es ist daher an der Hand des gesamten vorhandenen Beobachtungsmaterials, einschließlich der Messungen über organische Stoffe, versucht worden[1]), eine Entscheidung darüber zu gewinnen, welche von den beiden einfachen Formeln:

$$\mu_0 - \mu = a\,[S]^{1/2}$$

$$\mu_0 - \mu = b\,[S]^{1/3}$$

der Wahrheit am nächsten kommt. Diese sehr umfangreichen Untersuchungen wurden nach den verschiedensten Gesichtspunkten durchgeführt.

a) Die Konstanten der beiden Gleichungen wurden algebraisch aus jeder auf einen Stoff bezüglichen Messungsreihe zwischen allen Konzentrationen ermittelt, und zwar sowohl für die $[S]^{1/2}$- wie für die $[S]^{1/3}$-Formel. Hierbei konnte festgestellt werden, ob die Konstanten mit der Verdünnung einen regelmäßigen Gang zeigen und wie groß diese Schwankungen sind. Weiter konnte festgestellt werden, ob die Konstanten von Salz zu Salz verschieden sind und etwa einen Gang zeigen, wenn man die Stoffe nach der Zahl der Atome oder nach homologen Reihen anordnet.

b) Die beiden Gleichungen werden auf graphischem Wege verglichen, indem die gesamten Beobachtungen nach $[S]^{1/2}$ und $[S]^{1/3}$ eingezeichnet, und die entsprechenden Geraden hindurchgelegt wurden. Dieselben wurden dann ausgewertet und die Konstanten a und b davon entnommen.

c) Ein weiterer Vergleich bestand darin, daß sowohl aus den Formeln (nach Kenntnis der Konstanten a und b), als auch aus den Beobachtungen die Differenzen

$$\mu_2 - \mu_1 = \delta$$

je zweier aufeinander folgender Beobachtungswerte (z. B. für die Verdünnungen 32 und 64, 64 und 128 usw.) gebildet und mit-

---

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 108 (1919), 81; 108 (1919), 191. R. Lorenz und Erika Schmidt, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 112 (1920), 209. R. Lorenz und Ph. Osswald, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 209.

einander verglichen wurden, und zwar sowohl gemäß der $[S]^{1/2}$- wie gemäß der $[S]^{1/3}$-Formel.

d) Endlich wurden die Differenzen

$$\Delta = \mu_0 - \mu ,$$

sowohl nach den beiden Formeln, als auch aus dem Beobachtungsmaterial gebildet und verglichen, wobei für letzteres die Extrapolation nach der O.W.B.-Regel zugrunde gelegt wurde. Diese Versuchsreihe hatte außerdem den Zweck diese Regel selbst zu prüfen (siehe hierüber S. 131).

Das Ergebnis dieser Untersuchungen läßt sich in folgender Weise zusammenfassen:

Das gesamte vorhandene Beobachtungsmaterial über das molare Leitvermögen läßt sich sowohl nach der $[S]^{1/2}$- als auch nach der $[S]^{1/3}$-Formel wiedergeben. Hierbei ergeben sich die Konstanten a und b für ganze Gruppen von organischen Stoffen, z. B. für die Chloride der Ammoniumbasen als universell. Für diese Gruppe von Stoffen ergab sich $a = 91{,}54$, $b = 58{,}2$. Als Beispiel seien einige Salze angeführt.

Methylammoniumchlorid.

	32	64	128	256	512	1024	μ_0
beob.	121,3	125,1	128,3	131,2	132,5	133,9	135,85
$[S]^{1/2}$	121,47	125,25	128,25	130,63	132,52	133,02	139,79
$[S]^{1/3}$	120,48	125,22	128,57	130,94	132,61	133,80	136,56

Diäthylammoniumchlorid.

	32	64	128	256	512	1024	μ_0
beob.	98,4	102,2	105,5	107,9	109,6	111,0	113,00
$[S]^{1/2}$	98,52	102,30	105,30	107,68	109,57	111,07	116,84
$[S]^{1/3}$	97,68	102,42	105,14	108,77	109,81	111,00	113,86

Der in der letzten Kolonnein der ersten Reihe angeführte μ_0-Wert ist derjenige nach der O.W.B.-Regel erhaltene. Ist nun aber gezeigt, daß man die Beobachtungen des molaren Leitvermögens durch beide Gesetze darstellen kann, so entsteht für die Extrapolation nach μ_0 eine wenig erfreuliche Sachlage. Während nämlich die Werte für μ_{1024} noch fast völlig nach beiden Formeln (und den Beobachtungen) miteinander übereinstimmen, weichen die Werte für μ_0 recht beträchtlich voneinander ab. Die Methoden der Vergleichung der Differenzen [δ und Δ, siehe oben unter c) und d)] ergeben ein kleines Übergewicht zugunsten des $[S]^{1/2}$-Gesetzes, aber nicht so deutlich, als daß hieraus eine endgültige Entscheidung zu-

gunsten dieser Formel gezogen werden könnte. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden bei den anorganischen Salzen erhalten, nur zeigt sich hier, daß die Konstanten a und b für die verschiedenen Salze nur noch angenähert dieselben sind, sie zeigen jedoch einen deutlichen Gang mit der Natur der Salze, wie folgende Tabelle, die sich auf 18° bezieht, zeigt.

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
a	66,66	68,33	74,00	77,77	78,88
b	35,50	36,39	39,41	41,42	42,01

In welcher Weise die Überdeckung der Beobachtungen von den beiden Formeln $[S]^{1/3}$ und $[S]^{1/2}$ besorgt wird, zeigt folgende auf NaCl (18°) bezügliche Tabelle:

$[S]$	μ	$A_{0,33}$	$A_{0,4}$	$A_{0,45}$	$A_{0,5}$
0,0000	108,99				
0,0001	108,10	19,17	35,43	56,15	89,00
0,0002	107,82	20,00	35,28	54,04	82,73
0,0005	107,18	22,80	37,84	55,33	80,94
0,001	106,49	25,00	39,62	55,97	79,05
0,002	105,55	27,29	41,31	56,38	76,91
0,005	103,78	30,47	43,37	56,52	73,66
0,01	101,95	32,68	44,42	55,92	70,40
0,02	99,62	34,52	44,80	54,48	66,25
0,05	95,71	36,05	44,00	51,12	59,83
0,1	92,02	36,46	42,50	47,68	53,50
0,2	87,73	36,35	40,48	43,85	47,54
0,5	80,94	35,43	38,02	38,31	39,66
1,0	74,35	34,64	34,64	34,64	34,64

In dieser sind die daselbst eingetragenen beobachteten μ-Werte nach der allgemeinen Formel

$$\mu_0 - \mu = A[S]^n$$

berechnet, wobei n der Reihe nach 0,3, 0,4, 0,45, 0,5 gesetzt ist. Bei $n = 0{,}3$ fallen die A-Konstanten mit sinkender Konzentration von dem für alle Potenzen bei $[S] = 1$ gleichen Wert, während sie bei $n = 0{,}45$, besonders aber bei $n = 0{,}5$ steigen. Dazwischen ist aber kein Gebiet völliger Konstanz zu finden, vielmehr läßt sich ein solches für jede Potenz angeben. Diese sind durch seitliche

Striche kenntlich gemacht. Daraus geht hervor, daß keine derartige Gleichung die wirkliche Funktion des Leitvermögens in Wahrheit darstellt.

Auch eine Probe an den sorgfältig gemessenen Arsinsäuren[1]) bringt keine Entscheidung zwischen der $[S]^{1/2}$- und der $[S]^{1/3}$-Regel, obwohl auch hier die letztere im allgemeinen als die besser passende erscheint. Hingegen ergibt das sehr ausführliche Beobachtungsmaterial an Natriumacetat[2]) einige wichtige Gesichtspunkte (vgl. auch S. 178).

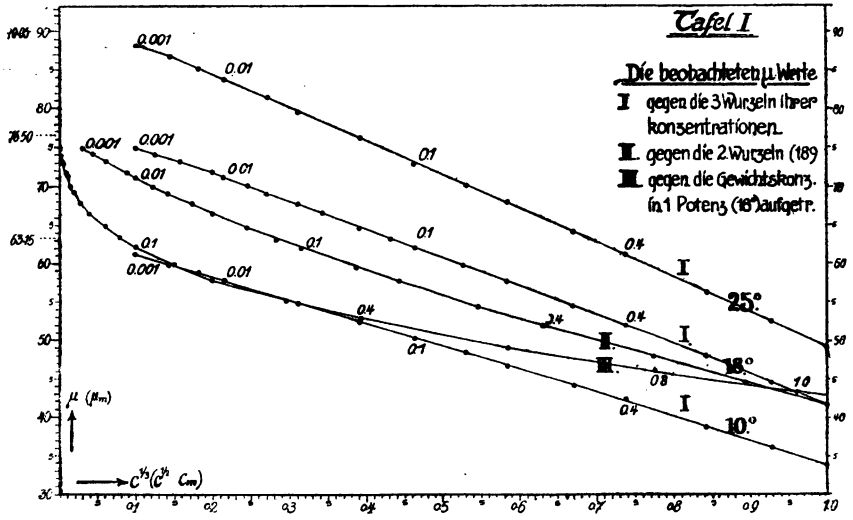


Fig. 11.

Dieselben sind am einfachsten direkt aus Fig. 11 zu erkennen. Trägt man die μ-Werte (vgl. dieselben in Tabelle 28, auf S. 178) als Ordinaten und die zugehörigen Konzentrationen als Abszissen auf, so erhält man eine Kurve, die ganz ähnlich III (siehe Fig. 11) verläuft. Es erfolgt ein starker Abfall der molaren Leitfähigkeit von $\mu_0 = 76{,}6$ auf $\mu = 62{,}1$ auf dem engen Abszissenstück 0 bis 0,1

[1]) Rich. Lorenz und Erika Schmidt, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 112 (1920), 209.

[2]) Rich. Lorenz und Ph. Osswald, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 209. Das wesentliche an den hier erwähnten Messungen besteht darin, daß im Gegensatz zu dem sonst üblichen Verdünnungsschema 32, 64, ... 1024, auf der Kurve $\mu = f[S]$ möglichst viele Punkte gemessen wurden.

und infolgedessen entsteht ein starker Richtungsunterschied gegen den viel langsamer abfallenden Teil der übrigen Kurve. Trägt man weiter die Konzentrationen in ihren Quadratwurzeln auf (Kurve II), so erfolgt derselbe Abfall von 76,6 auf 62,1 auf einem dreifach längeren Abszissenabschnitt. Der Bogen ist nun bedeutend gestreckt, jedoch ist die Kurve auch innerhalb der „gewöhnlichen" Konzentrationen keineswegs im Sinne der Gleichung

$$\mu_0 - \mu = a[S]^{1/2}$$

als eine Gerade anzusehen. — Geht man schließlich einen Schritt weiter und trägt die molaren Leitfähigkeiten als Funktionen der dritten Wurzel ihrer Konzentrationen auf, so entstehen die mit I bezeichneten Kurven. Der Abfall 76,6 bis 62,1 kommt jetzt bis auf den Abszissenabschnitt 0,46 und die Kurve erscheint weitgehend verflacht. Für nicht allzugroße Intervalle und besonders in mittleren Konzentrationen kann man sie nun tatsächlich als Gerade betrachten gemäß der Formel

$$\mu_0 - \mu = b[S]^{1/3}.$$

Die Geradenform versagt jedoch sowohl bei großen Konzentrationen (2- bis 3fach normal bei 10°, wobei sich die Kurve immer mehr abwärts biegt) als auch bei den großen Verdünnungen über 0,001 normal.

Im Anschluß hieran soll noch die von Gibson[1]) herrührende Formulierung besprochen werden, die bei dieser Gelegenheit geprüft wurde.[2]) Hiernach soll die μ-Kurve die lineare Form

$$\mu_{m0} - \mu_m = c[S]_m$$

besitzen, wobei jedoch $[S]$ Gewichtskonzentrationen sind und auch μ aus dem Leitvermögen μ nach Gewichtskonzentrationen gebildet ist. Diese Kurve ist in Fig. 11 in Kurve I aufgetragen. Für mittlere Konzentrationen (für welche die obige Gleichung allein gelten soll) ist die Geradenform in der Tat vorhanden, weicht aber (wie oben bereits erwähnt) in den verdünnten Lösungen schon von 0,01 normal sehr erheblich von dieser ab. Diese Formel ist daher auch nicht besser als die übrigen hier erwähnten.

---

[1]) J. Gibson, Zeitschr. Elektrochem. 13 (1907) 327, siehe auch S. 109.
[2]) Rich. Lorenz und Ph. Osswald, siehe oben S. 136 Anm.

Grenzwertbestimmung nach Walden.

Eine völlig andere Methode der Grenzwertbestimmung hat Walden[1]) in Vorschlag gebracht, die auf dem Verhalten der nichtwässerigen Lösungen[2]) im Vergleiche mit den wässerigen beruht. Auch er macht auf die Unsicherheit der Extrapolationsmethoden hin, die sich selbst an dem sorgfältigst und gut untersuchten Salze an folgender Zusammenstellung erkennen läßt.

Grenzwerte μ_0 in wässeriger Lösung für KCl bei 18°.

μ_0^{18}

130,1 F. Kohlrausch 1907,
130,1 Noyes und Coolidge 1904—1907,
129,6 Weiland 1918,
129,5 Bates 1913,
128,3 Kraus und Bray 1913,
128,5 Wegscheider 1909,
131,4 Sutherland, 1907
127,5 H. C. Jones 1912,
128,0 P. Th. Müller und Romann 1919.

Auf dem Gebiete der nichtwässerigen Lösungen begegnet man zunächst noch größeren Unstimmigkeiten, wegen der Schwierigkeit, die Lösungsmittel in völlig reinem, insbesondere wasserfreiem Zustande darzustellen und deren Eigenleitfähigkeit zu bestimmen. Walden prüfte an den nichtwässerigen Lösungen die drei Extrapolationsgesetze von Kohlrausch (siehe S. 133), sowie ferner die von Lorenz an den Kohlrauschschen Messungen für NaCl gefundene Formel (siehe S. 138)

$$\mu_0 - \mu = A\,[S_0]^{0,45}$$

Als Salze wurden verwendet NaJ, KJ, $N(C_2H_5)_4J$, auch $N(CH_3)_4J$ und $N(C_3H_7)_4J$, als Lösungsmittel solche von den Dielektrizitätskonstanten zwischen 94 bis 12,4, im ganzen 16, nämlich Wasser, Ameisensäure, Formamid, Methylalkohol, Acetonitril, Nitromethan, Propionitril, Aceton, Benzonitril, Cyanessigsäureäthylester, Äthylalkohol, Epichlorhydrin, Pyridin, Benzaldehyd, Nitrobenzol, Acetophenon. Für diese Kombinationen von gelösten Stoffen und Lösungsmitteln fand Walden zwischen Verdünnungen, welche von 64 bis 50000 reichen, sowohl die Kohlrauschsche $[S_0]^{1/2}$- als auch

[1]) P. Walden, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 115 (1920), 49.
[2]) Siehe S. 211.

die Lorenzsche $[S_0]^{0,45}$-Formel gut bestätigt. Eine Entscheidung zwischen beiden ließ sich ebensowenig wie bei den früheren Untersuchungen von Lorenz (siehe S. 137) herbeiführen.

Weiter ermittelte Walden empirisch die Abstände Δ vom Grenzwert

$$\mu_0 = \mu + \Delta ,$$

die natürlich in Übereinstimmung mit den beiden schon angeführten Gleichungen stehen müssen (vgl. S. 136).

Die solcherart von Walden nach den verschiedenen Methoden ermittelten Grenzwerte sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Grenzwerte μ_0 bis 25° (nichtwässerige Lösungen).

Salz	Lösungsmittel	μ_0	Bemerkungen[1])
LiJ	Methylalkohol	104,2	0,45
	„	105	W.
	„	104,5	Δ
	Aceton	174	Δ
NaJ	Aceton	184,5	0,45
	„	184	Δ
	Acetophenon	37,5	0,45
	„	36,6	0,33
	„	34,5	D.
	„	37,3	Δ
	Acetonitril	191,8	0,45
	„	194	W.
	Benzonitril	50,25	0,45
	„	50	Δ
	Pyridin	71,3	0,45
	„	71	Δ

[1]) Die Zeichen bedeuten: 0,5 = nach der $[S]^{1/2}$-Gleichung berechnet (Kohlrausch); 0,45 = nach der $[S]^{0,45}$-Gleichung berechnet (Lorenz); 0,33 = nach der $[S]^{1/3}$-Gleichung berechnet (Kohlrausch); Δ = nach der O.W.B.-Regel $\mu_0 = \mu + \Delta$ berechnet; W. = Walden; D. = Dutoit; P. u. C. = Philip und Courtman; F. = Fischler; P = Philip; T. Turner; J. = Jones; K. = Kohlrausch; Z. u. T. = Zanninowitsch und Tessarin.

(Fortsetzung.)

Salz	Lösungsmittel	μ_0	Bemerkungen
KJ	Methylalkohol	113	0,45
	„	117,1	P. u. C.
	„	117,4	F.
	„	117	Δ
	Äthylalkohol	50,4	0,5
	„	50	0,45
	„	50,97	0,45
	„	51,4	P.
	„	48,5	T.
	„	52	W.
	„	51,6	Δ
	Nitromethan	122,0	0,5
	„	123,6	0,45
	„	127,8	P. u. C.
	„	121	Δ
	Aceton	185,5	0,45
	„	185,3	Δ
	Acetonitril	197,4	0,5
	„	198	0,45
	„	198,7	0,45
	„	200,7	W
	„	197,7	Δ
RbJ	Formamid	27,8	0,45
	„	26,4	J.
	„	28	Δ
$LiNO_3$	Methylalkohol	104	Δ
KCl	Wasser	150,7	0,5
	„	151,4	0,45
	„	149,9	K.
	„	151,2	Δ
	Ameisensäure	63,1	0,45
	„	65	Z. u. T.
	„	63,9	Δ
$KClO_3$	Wasser	133,8	0,5
	„	139,4	0,45
	„	139,2	Δ
$NaNO_3$	Wasser	122,9	0,5
	„	123,7	0,45
	„	123,6	Δ

(Fortsetzung.)

Salz	Lösungsmittel	μ_0	Bemerkungen
$AgNO_3$	Wasser	133,8	0,5
	„	134,5	0,45
	„	134,5	Δ
$TlNO_3$	Wasser	144,9	0,5
	„	145,3	0,45
	„	145,7	Δ
$C_6H_5SO_3K$	Methylalkohol	94	0,45
	„	95,5	Δ
$N(CH_3)_4J$	Methylalkohol	126	0,5
	„	127	0,45
	„	127	Δ
	Cyanessigsäureäthylester	27,53	0,5
	„	28,0	0,45
	„	27	Δ
	„	29,5	0,33
	Acetonitril	196,5	0,45
	„	205	0,33
	„	196,2	Δ
$N(C_2H_5)_4J$	Methylalkohol	120	0,5
	„	121	0,45
	„	121,9	Δ
	Benzonitril	53,5	0,45
	„	53	Δ
	„	56,5	0,33
	Cyanessigsäureäthylester	26,64	0,5
	„	27,0	0,45
	„	28,0	0,33
	„	27,05	Δ
	Äthylalkohol	55,5	W.
	„	59	W.
	„	54,0	Δ
	Epichlorhydrin	63,9	0,5
	„	64,5	0,45
	„	64,4	Δ
	Pyridin	71	Δ
	Acetonitril	192,9	0,5
	„	194	0,45
	„	200	W.
	„	197	Δ
	„	195,1	P. u. C.

(Fortsetzung.)

Salz	Lösungsmittel	μ_0	Bemerkungen
$N(C_3H_8)_4J$	Nitromethan	110,7	W.
	,,	113,8	P. u. C.
	,,	118,6	0,5
	,,	119,8	0,45
	,,	120	0,33
	,,	119,4	Δ
	Propionitril	160	W.
	,,	158,7	0,5
	,,	160	Δ
	Benzaldehyd	40,0	0,45
	,,	42,5	0,33
	,,	40,2	Δ
	Nitrobenzol	36,7	0,45
	,,	37,3	Δ
$N(C_3H_7)_4J$	Benzonitril	49,5	0,45
	,,	52,2	0,33
	,,	49,4	Δ
	Epichlorhydrin	57,4	0,45
	,,	66,8	0,33
	,,	59	0,33
	,,	57,4	Δ
	Nitromethan	112,5	Δ
	Propionitril	147	0,45
	,,	150—165	0,33
	,,	147	Δ
	Nitrobenzol	34,5	0,45
	,,	35	0,33
	,,	34,3	Δ
$N(C_4H_4)_4J$	Nitrobenzol	38,5	0,5
	,,	38,9	0,45
	,,	40	0,33
	,,	38,8	Δ
$N(C_8H_4)J$	Cyanessigsäureäthylester	21,6	0,45
	,,	22,7	0,33
	,,	22,3	Δ
$N(CH_3)_4NO_3$	Nitromethan	119	0,45
	,,	125	0,33
	,,	119,2	Δ

Werte für die Abstände d_v vom Grenzwert λ_∞, welcher nach der 0,45-Gleichung berechnet worden ist.

$t = 25°$	Verdünnungen v in l									
Lösungsmittel	256	512	1024	2048	4096	8192	16384	20000	32768	50000
	Abstände d_v in rez. Ohms bei 25°									
1. Formanid . . .	1,40	1,05	0,75	—	—	—	—	—	—	—
Ameisensäure .	—	3,2	2,4	—	—	—	—	—	—	—
Wasser (nach Bredig) . .	6,4	4,2	3,2	—	—	—	—	—	—	—
Wasser korr. .	6,1	4,3	3,20	2,3	—	—	—	—	—	—
Cyanessigsäure-ester	—	4,55	3,40	2,45	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol . .	6,6	4,9	3,5	2,6	—	—	—	—	—	—
Benzonitril . .	—	10	7,2	5,2	3,8	2,8	2,1	1,9	1,5	1,24
Acetophenon .	—	—	7,2	5,2	3,8	2,7	2,0	1,8	1,5	1,25
Äthylalkohol .	—	10,5	7,7	5,7	4,2	3,0	—	—	—	—
Nitromethan . .	18,5	13,0	9,3	6,9	5,0	—	—	—	—	—
10. Benzaldehyd . .	—	12,7	9,5	7,0	5,0	—	—	—	—	—
Epichlorhydrin .	—	13,1	9,6	7,0	5,1	3,8	2,8	—	—	—
Methylalkohol .	20	15	10,8	8,0	5,8	—	—	—	—	—
Acetonitril . . .	34,5	25,5	18,4	13,4	9,8	7,2	—	—	—	—
Pyridin	—	27,5	21,0	15,3	11,3	8,2	5,9	—	—	—
Propionitril . .	—	28,0	20	14,8	10,5	—	—	—	—	—
16. Aceton	—	42	31	22,5	16,5	11,9	8,7	8,1	6,6	5,4

In vorstehender Tabelle sind die nach der $[S]^{0,45}$-Gleichung sich ergebenden Abstände Δ von den Grenzwerten für die verschiedenen Lösungsmittel enthalten, die für die einzelnen derselben außerordentlich verschieden sind. Walden nimmt an, daß die Abstände um so kleiner sind, je größer die innere Reibung (vgl. S. 212) und je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, er setzt:

$$\Delta \eta_0 \varepsilon = \text{Konst.} = P ,$$

worin ε die Dielektrizitätskonstante bedeutet. In der Tat ergibt sich dieses Produkt von überraschender Konstanz, wie folgende Tabelle zeigt.

Die Abhängigkeit, welche diese Konstante von der Verdünnung zeigt, ist natürlich entsprechend der ursprünglichen Gleichung zu setzen:

$$\frac{P}{[S]^{0,45}} = \frac{\Delta \cdot \varepsilon \cdot \eta_0}{[S]^{0,45}} = \text{konst.}$$

Zahlenwerte für das Produkt $d_v \cdot \varepsilon \cdot \eta_\infty$ bei der Verdünnung v: $P_v = d_v \cdot \varepsilon \cdot \eta_\infty$.

Lösungsmittel	Dielekt.-Konst. ε	Innere Reibung η_∞^{25}	$v = 256$	512	1024	2048	4096	8192	16384	20000	32768	50000
Wasser	80	0,00891	4,56	3,00	2,28	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	80	0,00891	4,35	3,07	2,28	1,64	—	—	—	—	—	—
Ameisensäure .	60 Mittel	0,00162	—	3,11	2,33	—	—	—	—	—	—	—
Formamid . .	94	0,00322	4,24	3,18	2,27	—	—	—	—	—	—	—
Nitromethan .	38,8 Mittel	0,00619	—	3,12	2,23	1,66	1,20	—	—	—	—	—
Acetonitril . .	36	0,00345	4,28	3,17	2,28	1,66	1,22	—	—	—	—	—
Methylalkohol .	35,4	0,00588	4,16	3,12	2,25	1,67	1,21	—	—	—	—	—
Aceton	21,2	0,00346	—	3,08	2,27	1,65	1,21	0,873	0,638	0,594	0,484	0,396
Propionitril . .	27,5	0,00413	—	3,18	2,27	1,67	1,20	—	—	—	—	—
Benzonitril . .	26	0,01220	—	3,17	2,28	1,65	1,21	0,888	0,666	0,603	0,476	0,393
Cyanessigsäure-ester	27	0,02500	—	3,07	2,29	1,65	—	—	—	—	—	—
Äthylalkohol .	25,4	0,01145	—	3,05	2,24	1,66	1,22	0,873	—	—	—	—
Epichlorhydrin	22,6	0,01030	—	3,05	2,24	1,63	1,19	0,885	0,652	—	—	—
Pyridin	12,4	0,00890	—	3,04	2,26	1,69	1,25	0,882	0,651	—	—	—
Acetophenon .	18	0,01800	—	—	2,33	1,68	1,23	0,875	0,648	0,583	0,486	0,405
Benzaldehyd .	17	0,01395	—	3,03	2,26	1,67	1,19	—	—	—	—	—
Nitrobenzol . .	35,5	0,00183	4,29	3,18	2,27	1,68	—	—	—	—	—	—
		Mittel	4,26	3,11	2,28	1,67	1,21	0,880	0,651	0,539	0,482	0,398

und erweist sich als konstant, wie die nachfolgende Tabelle zeigt:

Zahlenwerte für das Produkt $d_v \cdot \varepsilon \cdot \eta \cdot v^{0,45} = \text{konst.} = P_v \cdot v^{0,45}$.

Lösungsmittel	v=256	512	1024	2048	4096	8192	16384	32768	20000	50000
Wasser	55,3	49,6	51,6	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	(52,7)	(50,8)	(51,6)	(50,7)	—	—	—	—	—	—
Ameisensäure .	—	51,5	52,8	—	—	—	—	—	—	—
Formamid . .	51,4	52,6	51,4	—	—	—	—	—	—	—
Nitromethan .	—	51,7	50,5	51,2	50,7	—	—	—	—	—
Acetonitril . .	51,9	52,5	51,7	51,4	51,6	—	—	—	—	—
Methylalkohol .	50,5	51,7	50,9	50,9	51,1	—	—	—	—	—
Aceton	—	51,0	51,5	51,0	51,0	50,4	50,4	52,1	51,2	51,6
Propionitril . .	—	52,7	51,4	51,6	50,4	—	—	—	—	—
Benzonitril . .	—	52,4	51,7	51,0	50,9	51,2	52,5	51,2	51,9	51,2
Cyanessigsäure-ester	—	50,9	51,9	51,1	—	—	—	—	—	—
Acetylalkohol .	—	50,6	50,7	51,2	51,5	50,3	—	—	—	—
Epichlorhydrin	—	50,2	50,6	50,4	50,0	51,0	51,3	—	—	—
Pyridin	—	50,3	51,2	52,2	52,6	50,9	51,3	—	—	—
Acetophenon .	—	—	52,7	51,9	51,9	50,5	51,1	52,3	50,3	52,8
Benzaldehyd .	—	50,2	51,1	51,6	50,6	—	—	—	—	—
Nitrobenzol . .	52,0	52,5	51,4	52,2	—	—	—	—	—	—
	51,7	51,4	51,5	51,3	51,1	50,7	51,3	51,9	51,1	51,9

Als Mittelwert ergibt sich:

$$\underline{\Delta \cdot \eta_0 \cdot \varepsilon \cdot v^{0,45} = 51,4 .}$$

Hierin ist v der reziproke Wert der Konzentration, die molare Verdünnung. Weiter gilt dann für alle Elektrolyte die Gleichung:

$$(\mu_0 - \mu)\, \eta_0 \varepsilon \cdot v^{0,45} = 51,4 .$$

Aus dieser Gleichung läßt sich das Produkt

$$\mu_0 \eta_0 = \text{konst.},$$

dessen Konstanz Walden schon früher ermittelt hatte, in aller Ausführlichkeit berechnen (siehe hierüber S. 211). Für andere Verdünnungsgleichungen als diejenige von $[S]^{0,45}$ gelten entsprechend andere Konstanten, die mit der vorigen in fester Beziehung stehen, es ist beispielsweise

$$\Delta \cdot \eta_0 \cdot \varepsilon \cdot v^{0,5} = 65,7 .$$

Die vorstehenden von Walden abgeleiteten Regelmäßigkeiten bedeuten ohne Zweifel einen sehr großen Fortschritt der empirischen Extrapolationen auf den Grenzwert des Leitvermögens. Sie machen den Beobachter in hohem Grade von der Einzelerscheinung unabhängig und sind sicherlich geeignet sehr gute Annäherungswerte zu liefern. Wieweit denselben strengere Gesetzmäßigkeiten zugrunde liegen, wird der Ausbau der exakten Theorie des Leitvermögens in Zukunft lehren.

Im vorstehenden sind die wichtigsten empirischen Extrapolationsgesetze für den Grenzwert des molaren Leitvermögens besprochen. Wir werden uns im folgenden nunmehr den Ansätzen zu einer rationellen Theorie dieser Erscheinungen zu.

Viertes Buch.

Die Ionenbeweglichkeit.

Ionenbeweglichkeit.

Die Ausführungen des vorstehenden Abschnittes dürften zur Genüge dargetan haben, wie die klassische Form der Theorie der elektrolytischen Dissoziation an der „Anomalie der starken Elektrolyte" tatsächlich die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit fand. Keine der vielen Veränderungen und Verbesserungen ihrer Formeln ist imstande ihre Mängel an dieser Stelle durchschlagend zu beseitigen. Keinesfalls führen die Bestrebungen, dies auf empirischem Wege zu erreichen, zum Ziele. Aber sogar die Versuche, diese Mängel durch Einführung verbesserter Formeln für den osmotischen Druck zu beseitigen, sind mindestens noch mit Unvollkommenheiten und großen Schwierigkeiten verknüpft, die noch nicht völlig geklärt sind. Aus der großen Zahl der im vorigen Abschnitt erwähnten Bemühungen heben sich jedoch diejenigen in überragender Weise hervor, bei denen die Ursache der „Anomalie" in dem von den Ionen erzeugten elektrostatischen Felde gesucht wird. Diese Idee wird in den Arbeiten von Liebenow (1902), Malmström (1905), Sutherland (1907), Kjellin (1911), Milner (1912) und P. Hertz (1912) aufgegriffen und durchgeführt.[1]) Hierbei zeigt es

[1]) Anm. bei der Korrektur. Hierzu kommen in jüngster Zeit die Arbeiten von J. Chandra Ghosh, Trans. Chem. Soc. London 118 (1918), 450, 627, 707, 790; die mir erst jetzt bekannt geworden sind, ohne daß ich sie bisher im englischen Original hätte nachschlagen können. Vgl. auch Nernst, Theoret. Chem. 8./10. Aufl. Stuttgart 1921. S. 613 und die soeben erschienene Arbeit von Ghosh in Zeitschr. physik. Chem. 98 (1921), 211.

sich aber, daß die elektrische Betrachtungsweise der Elektrolyte die Gesichtspunkte ihrer Theorie von Grund aus verschiebt und verändert. Dies kommt in den hier erwähnten Arbeiten zuerst fast unmerklich, schließlich aber in völlig deutlicher Klarheit zum Ausdruck. Schon in der Arbeit von Kjellin ist der thermodynamisch-statistische Begriff des Dissoziationsgrades völlig verändert und verwischt. Die elektrostatischen, zwischen den Ionen (bzw. den die dissoziierenden Molekeln bildenden Atome) befindlichen Kräfte wirken in der Art, daß sie das Bestreben haben, zwischen sich ein Medium von höherer Dielektrizitätskonstante einzuschieben, und die Stärke dieser Wirkung hängt von der Stärke des bereits gebildeten elektrostatischen Feldes ab. Wo bleibt hier die (klassische) Vorstellung eines Dissoziationsgrades, der dadurch gekennzeichnet sein soll, daß ein gewisser Anteil von Molekeln völlig, ein anderer gar nicht gespalten ist? Immerhin könnte dieser Begriff, fiktiv, als rechnerische Größe auch hier noch erhalten bleiben, indem man an Stelle des sich hier zeigenden allgemeinen Spaltungsgrades aller Molekeln einen völligen Spaltungsgrad einiger Molekeln setzt. In der Tat würde dies bei allen Betrachtungen, welche die Korrektur der Zustandsgleichung des osmotischen Druckes zum Gegenstand haben, belanglos sein. Milner legt daher in diesem Sinne bereits die vollständige Dissoziation der starken Elektrolyte seinen Betrachtungen zugrunde, die dann Niels Bjerrum (1918) zum Grundsatz der neuen Anschauungen auf diesem Gebiete erhoben hat. Was aber auf dem Gebiete des beweglichen Gleichgewichts solcher Art noch in etwas unbestimmterer Form denkbar ist, wird auf dem Gebiete des Leitvermögens sehr viel schwieriger, sobald die elektrische Betrachtungsweise hier Platz greift. Bei Niels Bjerrum wird das Verhältnis des molaren Leitvermögens zu seinem Grenzwert (μ/μ_0), welches in der klassischen Theorie den Dissoziationsgrad bedeutet, zu einem „Leitfähigkeitskoeffizienten", der als solcher noch keine besondere Erklärung besitzt, und nur insoweit unterschieden werden muß, als ihm der entsprechende „osmotische Koeffizient" gegenübersteht, der in der klassischen Theorie mit ihm identisch sein sollte. Aber das Leitvermögen der Elektrolyte ist eine Erscheinung der Stromleitung und des Ionentransports und ist unlösbar mit der schon der klassischen Theorie nicht unbekannt gebliebenen Größe der Ionenbeweglichkeit verknüpft. Im Augenblicke aber, in welchem man die Dissoziation in den Elektrolyten selbst als eine elektrische Erscheinung betrachtet,

ist und muß diese in ihrem Mechanismus so vollkommen mit der Ionenbeweglichkeit verknüpft sein, daß sie von ihr sich kaum mehr unterscheiden läßt. Selbst eine fiktive Unterscheidung von in Ionen gespaltenen und undissoziierten Anteilen des gelösten Stoffes verliert dann jeglichen Sinn; Dissoziationsgrad und Ionenbeweglichkeit werden sozusagen identisch. Da es auf das Wesen dieser Begriffsbildung sehr ankommt, möge es gestattet sein, diese Gedanken nochmals in einer etwas anderen Form auszuführen. Wir sagten vorhin, das Wesen der elektrolytischen Dissoziation bestände vom elektrischen Standpunkte aus betrachtet darin, daß die zwischen den Atomen wirkenden elektrostatischen Kräfte das Bestreben haben, zwischen sich ein Medium von höherer Dielektrizitätskonstante einzuschieben. Diesen Vorgang können wir uns gleichzeitig und an allen vorhandenen Molekeln gleichmäßig vollzogen denken. Wir verloren hierdurch die dem Begriff des Dissoziationsgrades zugrunde liegende Zählung und Unterscheidung von dissoziierten und nicht-dissoziierten Molekeln, konnten aber, da dieser Vorgang allmählich mit steigender Verdünnung fortschreitet, die Zählung doch fiktiv noch aufrecht halten. Dies bedeutet, daß wir uns in diesem Stadium der Entwicklung zwar von dem Begriff des klassischen Dissoziationsgrades entfernt, daß wir aber begrifflich immer noch auf dem Boden der Auffassung der Ionenbeweglichkeit stehen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie notwendig für jedes Ion eine konstante Größe sein muß. Die klassische Theorie mußte mit vollem Recht nach einer Veränderung des Ions suchen (durch Hydratation, Komplexbildung oder dgl.), wenn sich die Ionenbeweglichkeit nicht konstant erwies. Aber der elektrische Mechanismus, den wir erhalten, wenn wir das Wesen der elektrolytischen Dissoziation und mit ihm das Wesen des elektrolytischen Leitvermögens vom elektrischen Standpunkt betrachten, ist notwendigerweise so beschaffen, daß gleichzeitig mit der fortschreitenden Dissoziation die Ionenbeweglichkeit verändert werden muß, und nun hat eben die Zählung, auch die fiktive, von dissoziierten und nicht-dissoziierten Molekeln gar keinen Sinn mehr. Mit dem Dahinsinken des Begriffes des Dissoziationsgrades erhebt sich der Begriff der elektrolytischen Ionenbeweglichkeit, oder wie man vielleicht besser sagen könnte, des Ionenleitvermögens. Den Zusammenhang zwischen der Stärke des durch die Ionen erzeugten elektrostatischen Feldes mit der Ionenbeweglichkeit findet man von allen Forschungen, die sich in der hier gekennzeichneten Richtung

bewegen, bei P. Hertz (1912) entwickelt[1]), aber es ist merkwürdigerweise auch diesem Forscher die unmittelbare Notwendigkeit der grundsätzlichen Zusammenhänge dieser Begriffsbildungen, wie sie hier dargelegt sind, nicht völlig zum Bewußtsein gekommen. Eigentümlicherweise findet man in der früheren Zeit nur einen Forscher, dem diese Gedankengänge offenbar bei der Konzeption seiner Ideen wirklich vorgeschwebt haben, es ist dies Friedrich Kohlrausch gewesen, zu der Zeit, als er (1879) das Gesetz der Additivität des molaren Leitvermögens schuf. Kohlrausch zerlegte damals jedes molare Leitvermögen (bei allen möglichen Verdünnungen) in zwei auf die Ionen bezügliche Größen

$$\mu = \lambda_K + \lambda_A ,$$

die er additiv fand, und maß diesen Größen eine durchaus reale Bedeutung bei. Die klassische Theorie, die sich an den schwachen Elektrolyten entwickelte, konnte ihnen reale Bedeutung nur für den Grenzfall des molaren Leitvermögens beimessen und mußte darin lediglich eine Ausdrucksform des Dissoziationsgrades (also einer Zählung) bei endlichen Konzentrationen sehen, indem sie schrieb:

$$\mu_0 = \lambda_{0K} + \lambda_{0A}$$
$$\mu = \alpha(\lambda_{0K} + \lambda_{0A}) .$$

Ihr wurden also die Kohlrauschschen realen Größen zu

$$\lambda_K = \alpha\lambda_{0K} \quad \text{und} \quad \lambda_A = \alpha\lambda_{0A} .$$

Kohlrausch nannte seine additiven Größen Teilleitfähigkeiten und sah sie als Ionenbeweglichkeiten an.[2]) Es ist aus der Geschichte der Theorie der elektrolytischen Dissoziation bekannt, daß sich Kohlrausch lange Zeit gegenüber dieser Deutung der von ihm aufgestellten Formeln sehr ablehnend verhielt, erst ganz allmählich entschloß er sich durch die Macht der Tatsachen bei den schwachen Elektrolyten, bei denen das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gilt, diesen Standpunkt aufzugeben; aber er behielt seinen

---

[1]) Ebenso nimmt Ghosh vollständige Dissoziation an und spricht weiter von der „Bewegungsfreiheit" der Ionen. Vgl. Zeitschr. physik. Chem. 94 (1921), 211. Siehe die Anm. auf S. 192 dieses Buches.

[2]) Vgl. hierüber Rich. Lorenz: „Über das Additivitätsgesetz von Kohlrausch". Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920), 55.

ursprünglichen Gedanken, wenigstens insoweit bei, als er bis zuletzt doch immer wieder Tabellen des Additivitätsgesetzes in der Form

$$\mu = \lambda_K + \lambda_A$$

berechnete und veröffentlichte, über die man sich in jener Zeit wohl ziemlich allgemein wunderte. Da die neue Begriffsbildung, wie wir weiter unten sehen werden (S. 160), auch das Gebiet der Überführungszahlen sehr wesentlich berührt, so wäre es für die Geschichte dieses Gegenstandes wichtig zu wissen, ob die anfängliche Opposition Hittorfs gegen die klassische Form der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, die ja ebenfalls geschichtlich festgelegt ist, etwa auf ähnlichen Empfindungen beruhte.

Das Additivitätsgesetz.

Nach dem Additivitätsgesetz soll nicht nur der Grenzwert, sondern jedes molare Leitvermögen bei allen Konzentrationen, wenn diese nicht zu groß sind, aus zwei Einzelwerten bestehen, von denen einer dem Kation, einer dem Anion eigentümlich ist und welche daher die Eigenschaft der Additivität bedingen. In der Tat kann man die Werte des molaren Leitvermögens μ bei den verschiedensten binären Salzen in zwei Komponenten zerlegen, die sich für gleiche Kationen und Anionen als gleich erweisen. Man kann diese Größen hypothesenfrei zweckmäßig als „Ionenleitfähigkeiten" bezeichnen. Gibt man ihnen die Zeichen λ_K und λ_A so ist also, was schon Kohlrausch behauptet hat,

$$\mu = \lambda_K + \lambda_A . \qquad (1)$$

Da nun μ mit sinkender Konzentration immer größer wird und schließlich seinem Grenzwert μ_0 zustrebt, so müssen die Werte des Ionenleitvermögens ebenfalls mit sinkender Konzentration wachsen und schließlich einem Grenzwert zustreben.

Nachfolgende Tabelle enthält die Werte der Ionenleitfähigkeiten für die Reihe der häufigsten Alkalisalze.[2])

---

[1]) R. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920), 55.

[2]) Diesen vom Verfasser ausgeführten Berechnungen liegt das Beobachtungsmaterial von Kohlrausch zugrunde.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$[S_0]$	$[S_0]^{1/3}$	$K^\cdot$	$Na^\cdot$	Cl'	KCl beob.	KCl ber.	NaCl beob.	NaCl ber.	$x_{K^\cdot}$	$x_{Na^\cdot}$	$y_{Cl'}$
0,00	0,00	64,660	43,361	65,685	130,11	130,345	108,99	109,05	1,000	1,000	1,000
0,0001	0,046	64,047	42,900	65,112	129,07	129,16	108,10	108,01	0,991	0,989	0,991
0,0002	0,058	63,899	42,748	65,022	128,77	128,92	107,82	107,77	0,988	0,986	0,990
0,0005	0,079	63,539	42,455	64,648	128,11	128,19	107,18	107,10	0,983	0,979	0,984
0,001	0,100	63,127	41,793	63,955	127,34	127,08	106,49	105,75	0,976	0,964	0,974
0,002	0,126	62,611	41,619	63,815	126,31	126,43	105,55	105,43	0,968	0,960	0,972
0,005	0,171	61,558	40,789	62,917	124,41	124,48	103,78	103,71	0,932	0,941	0,958
0,01	0,215	60,521	40,025	61,907	122,41	122,43	101,95	101,93	0,936	0,923	0,942
0,02	0,271	59,190	38,905	60,743	119,96	119,93	99,62	99,65	0,915	0,897	0,925
0,05	0,368	56,939	37,117	58,672	115,75	115,61	95,71	95,79	0,881	0,856	0,893
0,1	0,465	55,078	35,177	56,898	112,03	111,98	92,02	92,08	0,852	0,811	0,866
0,2	0,584	52,973	32,987	54,840	107,96	107,81	87,73	87,83	0,819	0,761	0,835
0,5	0,793	50,522	29,650	51,589	102,41	102,11	80,94	81,24	0,781	0,684	0,785
1,0	1,000	47,740	25,591	49,645	98,27	97,39	74,35	75,24	0,738	0,590	0,756

Spalte 1 enthält die Konzentration in Molen pro Liter $[S_0]$; Spalte 2 deren dritte Wurzel $[S_0]^{1/3}$. Die endgültigen Mittelwerte der Beweglichkeiten des $K^\cdot$-Ions sind in Spalte 3 eingetragen ($K^\cdot$), diejenigen des $Na^\cdot$-Ions in Spalte 4 ($Na^\cdot$) und endlich diejenigen des Cl'-Ions in Spalte 5. Ferner ist in Spalte 6 das molare Leitvermögen von KCl nach Kohlrausch eingetragen. Spalte 7 enthält zur Probe auf die wiedergegebenen Berechnungen dasselbe Leitvermögen aus $K^\cdot$ und Cl' berechnet. Ebenso enthält Spalte 8 das molare Leitvermögen von NaCl nach Kohlrausch und Spalte 9 die Berechnung aus $Na^\cdot$ und Cl' zur Probe. Die berechneten Leitfähigkeiten stimmen recht befriedigend mit den Messungen von Kohlrausch überein. Endlich sind in den Spalten 10, 11, 12 noch die Verhältniszahlen $x_{K^\cdot}$ $x_{Na^\cdot}$ $y_{Cl'}$ angegeben. Es ist

$$x_{K^\cdot} = \frac{K^\cdot}{K_0^\cdot}; \quad x_{Na^\cdot} = \frac{Na^\cdot}{Na_0^\cdot}; \quad y_{Cl'} = \frac{Cl'}{Cl_0'}. \tag{2}$$

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, gilt das Additivitätsgesetz bei diesen Salzen bis zu Konzentrationen von etwa 0,2 bis 0,5 hinauf, während es bei Konzentrationen von 1,0 deutlich zu versagen beginnt. Dies sind dieselben Stellen in der Tabelle, in denen die Zahlen $x_{K^\cdot} \cdot x_{Na^\cdot} \cdot y_{Cl'}$ wesentlich voneinander abzuweichen beginnen. Wir werden auf diesen Befund später noch ausführlicher zurückkommen (siehe S. 159 u. fgde.). Der Standpunkt, welchen die klassische

Theorie diesen Tatsachen gegenüber einnimmt, ist bekanntlich folgender: Auch die starken Elektrolyte sollen nur teilweise in ihre Ionen gespalten sein, ihre Leitfähigkeit soll bedingt sein durch die Anzahl der vorhandenen Ionen mal deren Beweglichkeit, die Veränderlichkeit der molaren Leitfähigkeit soll herrühren von der Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades. Für einen binären Elektrolyten also gemäß den Gleichungen (vgl. S. 127)

$$\mu = \alpha(u+v) \quad \text{und} \quad \mu_0 = (u+v)\,, \tag{3}$$

durch welche die molare Leitfähigkeit und ihr Grenzwert gekennzeichnet sind.

Daß die klassische Theorie die Veränderlichkeit der molaren Leitfähigkeit auf die Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades schiebt, geht weiter daraus hervor, daß sie nunmehr die Gleichung

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \alpha \tag{4}$$

bildet, welche dies direkt aussagt, weil dieser Ausdruck aus obigen Gleichungen nur abgeleitet werden kann, wenn in ihnen u und v als konstant angenommen werden.[1]) Das Additivitätsgesetz behält daher innerhalb dieser Auffassung lediglich nur für den Grenzwert μ_0 eine reale Bedeutung (vgl. auch S. 127), denn hier ist

$$\mu_0 = u + v = \lambda_K + \lambda_A\,, \tag{5}$$

und dies gilt in Verbindung mit der Grundgleichung der Überführungszahlen:

$$n = \frac{u}{u+v} = \frac{u}{\mu_0} \tag{6}$$

ja auch einzig und allein die Bestimmungsmethode der Ionenbeweglichkeiten aus den Grenzwerten. In dieser Weise werden in der Tat die Ionenbeweglichkeitstabellen der klassischen Elektro-

---

[1]) In der Tat finden sich unter den Versuchen die klassische Theorie der elektrolytischen Dissoziation für die starken Elektrolyte brauchbar zu machen, auch solche, in denen der Ansatz

$$\mu = \alpha(u+v)\,, \qquad \mu_0 = u_0 + v_0$$

mithin

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \alpha\,\frac{u+v}{u_0+v_0}$$

gesetzt worden ist. Es gelingt aber auch auf diesem Wege nicht die „Anomalie" der starken Elektrolyte zu beseitigen. Vgl. H. Jahn. Grundriß der Elektrochemie. 2. Aufl. Wien 1905. S. 143.

chemie gewonnen. Dabei verliert aber das Additivitätsgesetz gerade dort, wo es am greifbarsten ist, nämlich im Gebiete endlicher Konzentrationen seinen eigenen physikalischen Sinn, es versinkt zu einem Ausdruck für Dissoziationsgrade, denn es ist ja

$$\mu = \lambda_K + \lambda_A = \alpha u + \alpha v . \tag{7}$$

Hiernach wäre die Additivität eine Selbstverständlichkeit, wenn u und v konstante Größen sind, und wenn der Gang der Dissoziationsgrade mit der Verdünnung bei allen Elektrolyten derselbe ist. Dies letztere ist eine Notwendigkeit, wenn die Dissoziationsgrade einem allgemeinen Gesetze gehorchen, wie etwa demjenigen der Massenwirkung.

Einen hiervon verschiedenen, gänzlich anderen Sinn bekommt jedoch das Additivitätsgesetz wenn man annimmt, daß jene Größe, welche die klassische Theorie als elektrolytischen Dissoziationsgrad aufgefaßt hat, bei den starken Elektrolyten größtenteils rein elektrischen Ursprungs sei, hervorgerufen durch den Einfluß des elektrostatischen Feldes auf die Ionenbeweglichkeit. Es würde also das Verhältnis des molaren Leitvermögens zu seinem Grenzwerte im allgemeinen nicht den Dissoziationsgrad bedeuten, sondern einen Koeffizierten darstellen, der im wesentlichen zur Ionenbeweglichkeit gehört. Niels Bjerrum bezeichnet diesen als „Leitfähigkeitskoeffizienten" mit dem Zeichen f_μ und hat seinen Zusammenhang mit den von ihm ebenfalls formulierten Aktivitätskoeffizienten f_a und dem osmotischen Koeffizienten f_0 abgeleitet und dargelegt. Die Zusammenhänge des Leitfähigkeitskoeffizienten ergeben sich aus der Theorie von P. Hertz, wie weiter unten dargelegt werden wird.

Im Sinne dieser Theorie vollständiger Dissoziation der starken Elektrolyte und der Beeinflussung der Ionenbeweglichkeit durch elektrische Kräfte, welche von der Konzentration abhängen, müssen wir als den primär gegebenen Ausgangspunkt aller Betrachtungen die Tatsache des Additivitätsgesetzes betrachten und wir verfahren im Sinne der Stromleitungsgleichung in folgender Weise. Die Gleichung der Leitfähigkeit eines binären Elektrolyten (S. 127)

$$\mu = 10^{-3} F \{[K] U + [A] V\} \tag{8}$$

ergibt bei vollständiger Dissoziation, wobei

$$[K] = [A] = [S] \tag{9}$$

ist, für die molare Leitfähigkeit

$$\mu = F\{U + V\}. \tag{10}$$

Dies ist die Formel für das Additivitätsgesetz. Es ist also jetzt

$$\lambda_K = FU = u \quad \text{und} \quad \lambda_A = FV = v \tag{11}$$

und mithin

$$\mu = u + v = \lambda_K + \lambda_A. \tag{12}$$

Aus der Erfahrung wissen wir die Gültigkeit des Additivitätsgesetzes der Ionenleitfähigkeiten, also befinden wir uns mit einem Schlage auf dem Boden unmittelbarer Tatsachen, wenn wir nur vollständige Dissoziation annehmen. Weiter lehrt die Erfahrung, daß μ einem Grenzwerte zustrebt, mithin müssen nach dem Gesetz der Additivitäten auch u und v Grenzwerten zustreben. Nennen wir diese u_0 und v_0 bzw. U_0 und V_0, so ist

$$\mu_0 = F\{U_0 + V_0\} = u_0 + v_0 \tag{13}$$

und nunmehr ist

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{u + v}{u_0 + v_0} \tag{14}$$

nichts anderes als eine Beweglichkeitsgröße. Daß diese dem Massenwirkungsgesetz nicht gehorcht, ist deshalb nicht erstaunlich, weil sie nach diesen Ableitungen und Definitionen gar nichts mit ihm zu tun hat. Weiter können wir nun eine (dem alten Dissoziationsgrade formelähnliche) Größe bilden

$$\frac{u}{u_0} = x, \qquad \frac{v}{v_0} = y. \tag{15}$$

Im Falle $x = y$ erhalten wir dann die Formeln der klassischen Theorie, wobei nur x und y nicht den Dissoziationsgrad bedeuten. Notwendig ist aber die Gleichheit von x und y a priori nicht, dies wird vielmehr Gegenstand besonderer experimenteller und theoretischer Untersuchungen sein müssen. Allgemein werden wir sagen: „Jedes Ion bringt den ihm eigentümlichen Beweglichkeitskoeffizienten in das Lösungsmittel, in welchem es sich auflöst, mit" (Lorenz).

Die Frage des Zusammenhanges von x und y hängt, wie sich zeigen läßt, mit der Frage der Konstanz der Überführungszahlen zusammen[1]), nämlich in folgender Weise. Die allgemeine Gleichung

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920), 55.

der Überführungszahl n eines Kations im Sinne der Stromleitungsgleichung ist[1]):

$$n = \frac{[K_1]\nu_1 U_1 + [K_2]\nu_2 U_2 + \cdots}{[K_1]\nu_1 U_1 + [K_2]\nu_2 U_2 + \cdots + [A_1]\xi_1 V_1 + [A_2]\zeta_2 V_2 + \cdots} \cdot \quad (16)$$

Daraus ergibt sich für einen einwertigen, zweiteiligen Elektrolyten:

$$n = \frac{[K]U}{[K]U + [A]V} \cdot \quad (17)$$

Weiter ist, wenn die Dissoziationstheorie zugrunde gelegt wird,

$$[K] = [A] = \alpha[S], \quad (18)$$

und folglich wird

$$n = \frac{\alpha[S]U}{\alpha[S]U + \alpha[S]V} = \frac{U}{U+V} \cdot \quad (19)$$

Innerhalb dieser Theorie sind aber U und V unveränderliche Größen, wir haben sie, verglichen mit der Theorie vollständiger Dissoziation (vgl. S. 150 u. fgde.), U_0 und V_0 zu setzen. Die so bestimmte Überführungszahl wird also dann

$$n = \frac{U_0}{U_0 + V_0} \cdot \quad (20)$$

Dies ist die Forderung der klassischen Theorie, betreffend die Konstanz der Überführungszahlen.[2])

Für einen bei allen Konzentrationen vollständig dissoziierten Elektrolyten haben wir aber statt Gleichung (18) zu setzen

$$[K] = [A] = [S_0] \quad (21)$$

und mithin wird die neu definierte Überführungszahl

$$n = \frac{[S_0]U}{[S_0]U + [S_0]V} = \frac{U}{U+V} \cdot \quad (22)$$

Hier sind aber jetzt U und V voraussetzungsgemäß mit der Konzentration veränderlich. Unter Berücksichtigung ihrer Grenzwerte bei unendlicher Verdünnung (Gleichung 15) wird die Überführungszahl

$$n = \frac{x U_0}{x U_0 + y V_0} \cdot \quad (23)$$

---

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 106 (1919), 49.

[2]) Diese Forderung finde ich in der Literatur nirgends so deutlich, als hier angegeben, ausgesprochen.

Vergleicht man diese Gleichung mit Gleichung (19) und (22), so erkennt man sofort den Unterschied der beiden Theorien. In Gleichung (19) hebt sich der Faktor α heraus, in Gleichung (22) ist dies mit den an seine Stelle getretenen Größen x und y nicht mehr der Fall. **Eine Konstanz der Überführungszahl ist also bei Annahme vollständiger Dissoziation der starken Elektrolyte nicht mehr ohne weiteres gegeben.** Eine experimentell wirklich vorhandene Konstanz dieser Zahl beruht ersichtlich auf ganz besonderen Umständen, die nachher gleich betrachtet werden sollen. Zunächst soll der Zusammenhang mit dem Leitvermögen erledigt werden. Durch Vergleich der beiden Gleichungen (22) und (10) ergibt er sich sofort, es wird

$$n = \frac{FU}{\mu} \tag{24}$$

und im Grenzfalle wird

$$n_0 = \frac{FU_0}{\mu_0}. \tag{25}$$

Ebenso erhält man für die Überführungszahl des Anions die Gleichung

$$(1 - n) = \frac{FV}{\mu} \tag{26}$$

und im Grenzfalle

$$(1 - n_0) = \frac{FV_0}{\mu_0}. \tag{27}$$

Wir erhalten hier also Grenzwerte der Überführungszahlen, genau, wie wir Grenzwerte des Leitvermögens finden!

Dies sind die Gleichungen, aus denen die Ionenbeweglichkeiten für alle Konzentrationen zu berechnen sind.

Unveränderliche und veränderliche Überführungszahlen.

In der klassischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation müssen die Überführungszahlen unveränderlich sein, wenn nicht an den Ionen selbst während der Verdünnung irgendwelche Veränderungen vor sich gehen (Änderung ihrer Größe durch Hydration oder dergl.), die aber hier nicht zur Sache gehören.[1]) In

[1]) Die tatsächlich fast niemals vorhandene Konstanz der Überführungszahlen bildete eine der Schwierigkeiten der klassischen Theorie.

der Anschauungsweise vollständiger Dissoziation der starken Elektrolyte ist eine Konstanz der Überführungszahl im allgemeinen nicht gegeben. Die Bedingungen für den besonderen Fall, daß sie vorhanden ist, lassen sich ohne weiteres angeben. Differenzieren wir Gleichung (22) von S. 159 nach der Konzentration $[S_0]$, so folgt

$$\frac{dn}{d[S_0]} = \frac{V\frac{dU}{d[S_0]} - U\frac{dV}{d[S_0]}}{(U+V)^2}.$$

Soll nun

$$\frac{dn}{d[S_0]} = 0$$

sein, so wird

$$V\frac{dU}{d[S_0]} = U\frac{dV}{d[S_0]}$$

als Bedingungsgleichung für eine unveränderliche Überführungszahl. Schreiben wir diese Gleichung in der Form

$$\frac{1}{U}\cdot\frac{dU}{d[S_0]} = \frac{1}{V}\frac{dV}{d[S_0]},$$

so würde sie das Gesetz derjenigen Funktion enthalten, die für die Veränderlichkeit aller Ionenbeweglichkeiten für alle Ionen dieselbe sein müßte und wir erhalten als universelle Forderung für die Inkonstanz einer Überführungszahl den Ausdruck:

$$\frac{1}{U}\cdot\frac{dU}{d[S_0]} = \frac{d\beta}{d[S_0]}.$$

Hierin bezeichnet $d\beta$ die allgemeine, für alle Ionen gleiche Veränderlichkeit ihrer Beweglichkeit. Die Bedeutung des Ausdruckes ist, daß die prozentische Änderung der Beweglichkeiten mit der Konzentration für alle Ionen die gleiche ist. Ein Spezialfall davon ist die Annahme

$$U = V.$$

In diesem Falle wird $n = \text{konst.}$, und zwar, wie schon unmittelbar aus Gleichung (20) S. 159 ersichtlich ist, mit dem Werte $n = 0{,}5$.

Man könnte auch an die folgende Formulierung denken:

$$\frac{dU}{d[S_0]} = \frac{dV}{d[S_0]} = \frac{d\beta}{d[S_0]}.$$

In diesem Sinne wäre die Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration gegeben durch die Gleichung

$$\frac{dn}{d[S_0]} = \frac{V-U}{(U+V)^2}\,\frac{d\beta}{d[S_0]}.$$

Konstante Überführungszahlen sind also bei Annahme vollständiger Dissoziation der starken Elektrolyte nur unter Voraussetzung ganz bestimmter Funktionen zu erwarten. Ein solcher seltener Fall ist in der Tat bei KCl-Lösungen in sehr großer Annäherung vorhanden. Die Überführungszahlen dieses Salzes betragen bei „mittlerer Temperatur" nach Kohlrausch[1]) für das Anion

$[S_0]$ in Mol/Liter	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
$(1-n)$	0,506	0,507	0,507	0,508	0,509	0,513	0,514

Diese Überführungszahlen sind verhältnismäßig recht konstant, ihre Änderung beträgt zwischen 0,01 und 1,0 nur 1,5%, während sich die Überführungszahl von LiCl unter den gleichen Bedingungen um 15% ändert, und diejenige von $AgNO_3$ um 5%. Auch ist hervorzuheben, daß sich obige Tabelle in gleicher Weise auf KBr und KJ bezieht. Nun haben aber K', Cl', Br' und J' Ionen bekanntermaßen auch mit recht großer Annäherung die gleiche Ionenbeweglichkeit, mithin stehen diese Dinge, wie die soeben gegebenen Darlegungen zeigen, im Zusammenhange. Die Theorie wird also durch das Experiment, soweit dies vorhanden ist, bestätigt und sie gestattet einen Zusammenhang zu erfassen, der früher nicht gesehen werden konnte. Im einzelnen wird dies jedoch noch zu bestätigen sein.

Das System der Ionenbeweglichkeiten.

Setzt man voraus, daß jedes Ion die ihm eigentümliche Größe x und y in alle Lösungen „mitbringt", so ergibt sich der Vorteil, daß man alle auf ein und dasselbe Ion sich beziehenden Beweglichkeitswerte aus einem sehr großen Beobachtungsmaterial, nämlich aus sehr verschiedenen Salzen und aus allen möglichen übereinstimmenden Verdünnungen berechnen und untereinander (für jedes Einzelion) ausgleichen darf. Dies konnte in der klassischen Dissoziationstheorie nur für die Grenzwerte U_0 und V_0 geschehen. Deswegen

[1]) Vgl. Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898. S. 201.

konnte das Kohlrauschsche Additivitätsgesetz auch immer nur für die Grenzwerte μ_0 Verwendung finden und stand für alle anderen Werte von μ bislang in der Elektrochemie als ein einsames Kuriosum da. Wenn nun aber das System der Ionenbeweglichkeiten nun nicht mehr bloß aus selbst schon extrapolierten Grenzwerten μ_0 gewonnen werden kann, so ist es klar, daß ein ausführliches, ausgeglichenes und besser begründetes Zahlenmaterial entstehen muß, wenn man weiß, daß es erlaubt ist, auch die jeweiligen U- und V-Werte bei allen übrigen Konzentrationen auszugleichen[1]), und zwar aus μ-Werten, die man direkt beobachtet hat, und nicht erst aus solchen, die man erst extrapoliert hat. Weiter ist es nach der neuen Auffassung möglich, von einigen wenigen außerordentlich genau gemessenen Standard-Salzen auszugehen und die von diesen gefundenen x- und y-Werte auf andere Salze zu übertragen, da ja jedes Ion diese Größen in die verschiedenen Elektrolyte mitbringt. Solcherart entsteht ein System von Ionenbeweglichkeiten, deren auf jedes Ion bezügliche Einzelwerte in Rücksicht auf ihre Veränderlichkeit gesondert ermittelt werden können.

Die universelle Kurve der Ionenbeweglichkeit.

Eine Theorie der Abhängigkeit des Ionenleitvermögens (Ionenbeweglichkeit) von der Konzentration ist von Paul Hertz[2]) entwickelt worden. Sie ist vor allen Dingen dadurch wertvoll, daß in ihr untersucht ist, welche Bewegungen der Ionen man aus den kinetischen Vorstellungen zu erwarten hat. Hierbei wird angenommen, daß die Ionen gegen die Molekeln des Lösungsmittels stoßen und auf diese Weise ihre Geschwindigkeitsunterschiede ausgleichen. Bei Vorhandensein eines äußeren Feldes muß schließlich eine Geschwindigkeitsrichtung vorherrschen. In welchem Maße dies der Fall sein wird, hängt von der Ausgleichstendenz der Ionen ab. Durch die vorherrschende Geschwindigkeitsrichtung wird der Strom bestimmt. Dies alles sind die üblichen Vorstellungen. Weiter wird aber noch die Wechselwirkung der Ionen in Betracht gezogen. Diese wird in einer Coulombschen Anziehung gesucht, welche bezüglich der Ionenbahnen zu Keplerschen Kometenbewegungen führt.

---

[1]) Solche Ausgleiche selbst, sind schon von Kohlrausch gemacht worden.

[2]) P. Hertz, Ann. d. Phys. [4] 37 (1912), 1.

Es zeigt sich nun, daß solche Hyperbelbewegungen einen unendlich schnellen Geschwindigkeitsausgleich bedingen, es sei denn, daß man den Wirkungsbereich der anziehenden Mittelpunkte nur ins Endliche erstreckt. Hier kann man nun die Annahme einführen, daß die Wirkungssphäre eines Ions nicht größer sei als die mittlere Ionenentfernung. Durch diese Annahme gelangt auch die Konzentration in die Rechnungen hinein. Diese Berechnungs- und Betrachtungsweise ist im großen und ganzen auch diejenige, welche H. A. Lorentz bei der elektronentheoretischen Behandlung der Metallleitfähigkeit angewendet hat.

Auf solche Weise ergibt sich für das Ionenleitvermögen und seinen Grenzwert die Formel

$$B(\lambda_0 - \lambda) = \psi(\omega) ,$$

worin B eine dem Ion eigentümliche Konstante und $\psi(\omega)$ eine Funktion der Konzentration ist, in welcher

$$\omega = \sqrt[3]{A'}\sqrt[3]{[S]}$$

bedeutet. Hierin ist A' eine universelle Konstante dieser Theorie und $[S]$ die Konzentration. Die Funktion selbst ist

$$\psi(\omega) = \omega^3\left\{\left[\frac{\pi}{2} - Si(\omega)\right]^2 + [C\,i\,(\omega)]^2\right\} .$$

In dieser Formel bedeuten die Zeichen Si und Ci den Integralsinus (ω) und -cosinus (ω), nämlich:

$$Si(\omega) = \int_0^{\omega} \frac{\sin\omega}{\omega} \cdot d\omega ,$$

$$Ci(\omega) = \int_0^{\omega} \frac{\cos\omega}{\omega} \cdot d\omega .$$

Dies ist die universelle Funktion, welche allen Ionenleitfähigkeiten zugrunde liegt. Sie läßt sich, unabhängig von jedem besonderen Falle, rein mathematisch berechnen. Die Kurve der wirklichen Ionenbeweglichkeiten (Ionenleitfähigkeiten) in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration wird aus dieser Funktion durch Vermittlung der Konstanten A' und B gewonnen, so wie dies die erste und die zweite Gleichung angibt.

Folgende Tabelle enthält[1]) die Zahlenwerte der ψ-Funktion von $\omega = 0{,}01$ bis 100.

ψ-Funktion.

ω	$\psi(\omega)$	Diff.	ω	$\psi(\omega)$	Diff.	ω	$\psi(\omega)$	Diff.
0,01	$18{,}66 \cdot 10^{-6}$		1,3	0,7650	923	3,6	3,0984	1057
0,05	$1{,}0206 \cdot 10^{-3}$		1,4	0,8573	939	3,7	3,2041	1060
0,10	0,005149		1,5	0,9512	953	3,8	3.3101	1044
0,15	0,012744		1,6	1,0465	971	3,9	3,4145	1055
0,20	0,02372	1420	1,7	1,1436	980	4,0	3,5200	1042
0,25	0,03792	1716	1,8	1,2416	989	4,1	3,6242	1059
0,30	0,05508	2058	1,9	1,3405	1005	4,2	3,7301	1039
0,35	0,07566	2178	2,0	1,4410	1007	4,3	3,8340	1062
0,40	0,09744	248	2,1	1,5417	1017	4,4	3,9402	1040
0,45	0,1222	270	2,2	1,6434	1022	4,5	4,0442	1040
0,50	0,1492	288	2,3	1,7456	1025	4,6	4,1482	1063
0,55	0,1780	307	2,4	1,8481	1031	4,7	4,2545	1044
0,60	0,2087	323	2,5	1,9512	1030	4,8	4,3589	1058
0,65	0,2410	338	2,6	2,0542	1040	4,9	4,4647	1024
0,70	0,2748	354	2,7	2,1582	1042	5,0	4,5671	1,0439
0,75	0,3102	365	2,8	2,2624	1043	6	5,6110	1,0385
0,80	0,3467	378	2,9	2,3667	1047	7	6,6495	1,0275
0,85	0,3845	389	3,0	2,4714	1046	8	7,6770	1,0248
0,90	0,4234	399	3,1	2,5760	1041	9	8,7018	1,0211
0,95	0,4633	408	3,2	2,6801	1050	10	9,7229	
1,0	0,5041	482	3,3	2,7851	1044	12	11,7637	
1,1	0,5883	873	3,4	2,8895	1046	100	100,47	
1,2	0,6756	894	3,5	2,9941	1043			

Die folgende Tabelle (S. 166) enthält die Differentialquotienten[2])

$$\psi'(\omega) = \frac{d\psi(\omega)}{d\omega}.$$

Diese Funktion ist:

$$\frac{d\psi(\omega)}{d\omega} = \frac{3}{\omega}\psi(\omega) - 2\omega^2\left[\left(\frac{\pi}{2} - Si(\omega)\right)\sin\omega - Ci(\omega)\cos\omega\right].$$

[1]) Eine ähnliche Tabelle ist bei R. Lorenz und Ph. Osswald, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. veröffentlicht. Obige Tabelle ist von meinem Schüler W. Michael neu berechnet worden. Hierbei wurden die Dezimalstellen erweitert, und ferner sind in der ersten Veröffentlichung bei den beiden ersten Werten die Zehnerpotenzen richtigzustellen. Lz.

[2]) Diese Tabelle ist ebenfalls von W. Michael berechnet.

ω	$\psi'(\omega)$	Diff.	ω	$\psi'(\omega)$	Diff.	ω	$\psi'(\omega)$	Diff.
0,70	0,6914	276	2,2	1,0183	57	4,0	1,0509	7
0,75	0,7190	247	2,3	1,0240	46	4,1	1,0516	−27
0,80	0,7437	230	2,4	1,0286	37	4,2	1,0489	5
0,85	0,7667	212	2,5	1,0323	36	4,3	1,0494	16
0,90	0,7879	186	2,6	1,0359	24	4,4	1,0510	− 8
0,95	0,8065	190	2,7	1,0383	29	4,5	1,0502	−47
1,0	0,8255	324	2,8	1,0412	21	4,6	1,0455	27
1,1	0,8579	279	2,9	1,0433	29	4,7	1,0482	−19
1,2	0,8858	228	3,0	1,0462	8	4,8	1,0463	− 8
1,3	0,9086	210	3,1	1,0470	3	4,9	1,0455	21
1,4	0,9296	179	3,2	1,0473	12	5,0	1,0476	−79
1,5	0,9475	148	3,3	1,0485	4	6	1,0397	−48
1,6	0,9623	134	3,4	1,0489	1	7	1,0349	−41
1,7	0,9757	109	3,5	1,0490	1	8	1,0308	−110
1,8	0,9866	97	3,6	1,0491	7	9	1,0198	59
1,9	0,9963	86	3,7	1,0498	10	10	1,0257	
2,0	1,0049	73	3,8	1,0508	−8			
2,1	1,0122	61	3,9	1,0500	9			

Äußerlich betrachtet, scheint die ψ-Kurve einen ziemlich einfachen Verlauf zu nehmen. Im Nullpunkt tangiert sie die ω-Achse, krümmt sich dann immer mehr nach oben, um schließlich unter einem Erhebungswinkel von annähernd einem halben Rechten geradlinig weiterzulaufen. In Wirklichkeit ist dieses letztere Stück keine Gerade, sondern eine stark gestreckte Kurve, die verschiedene Wellenlinien in sich schließt. Dies ist ohne weiteres aus der Tabelle über $\psi'(\omega)$ ersichtlich, da sich doch ψ' immer noch, wenn auch nur wenig, ändert. Zeichnet man die Ausmaße der Krümmung übertrieben, so wird Fig. 12 erhalten. ψ' erreicht zwischen $\omega = 3{,}8$ und $\omega = 4{,}5$ ein Maximum. Hier besitzt also die Kurve einen Wendepunkt.

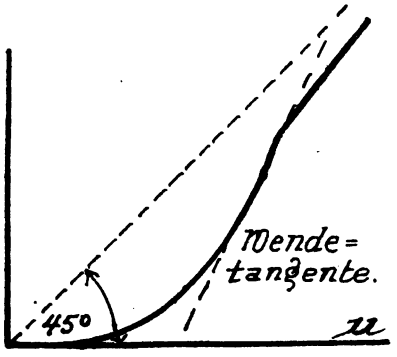


Fig. 12.

Von den drei Konstanten der Funktion λ_0, A und B, wobei wir künftig unter

$$A = \sqrt[3]{A'}$$

verstehen wollen, bedeuten A und B die Zahlen, mit denen Abszissen und Ordinaten einer Leitfähigkeitskurve zu multiplizieren sind, um sie in die universelle Leitfähigkeitskurve $\psi(\omega)$ überzuführen. Die Leitfähigkeitskurve ist hierbei als

$$\lambda = f([S])$$

aufzufassen. Zeichnet man eine ψ-Kurve auf, wie dies in Fig. 13, S. 179 geschehen ist, so kann die Krümmung des scheinbar geradlinigen Teiles nur durch Anlegen eines Lineales erkannt werden. In der Tat ist sie so gering, daß sie, wie später (S. 187) gezeigt wird, in die Versuchsfehler eingeht. Hieraus ergibt sich die später zu besprechende graphische Methode der Extrapolation auf μ_0 (siehe S. 185).

Die *A*-Konstante des Leitvermögens.

Die Universalkonstante A' der Leitfähigkeit ist nach der Theorie gegeben durch den Ausdruck:

$$A' = \frac{27 \cdot m^3 M^3}{32\,\mathfrak{a}^3 m_H k^3 T^3} \cdot 10^{-3}.$$

Die Bedeutung dieser Zeichen ist folgende:

m = Masse des Ions,
M = Konstante des Anziehungsgesetzes,
$\mathfrak{a}$ = eine Konstante, deren Wert $^5/_9$ beträgt,
m = Masse des Wasserstoffatoms,
k = Boltzmann-Drudesche Konstante, d. h. die Zahl, mit der die Temperatur zu multiplizieren ist, um die mittlere kinetische Energie der Teile eines mechanischen Systems zu erhalten,
T = Temperatur in absoluter Zählung.

Nun kann aber nach Lorenz-Lorentz bei großer Dielektrizitätskonstante

$$M = \frac{e^2}{3m}$$

gesetzt werden, worin e das Elementarquantum bedeutet.

Mithin wird:

$$A' = \frac{e^6}{23\,a^3\,m_H\,k^3\,T^3} \cdot 10^{-3}.$$

Setzen wir nunmehr in Zahlen:

$a = {}^5/_9$, $\quad a^3 = {}^{125}/_{729} = 0{,}1714$,
$e = 4{,}7 \cdot 10^{-10}$, $\quad e^6 = 11779{,}2 \cdot 10^{-60}$,
$k = 2 \cdot 10^{-16}$, $\quad k^3 = 8 \cdot 10^{-48}$,
$m_H = 1{,}6 \cdot 10^{-24}$,

so wird

$$A' = \frac{167{,}7}{T^3} 10^9.$$

Dies ist eine sehr bequeme Form für diese Konstante.[1]) Meist läßt sich an Stelle von A' die Konstante

$$A = \sqrt[3]{A'}$$

bei verschiedenen Rechnungen verwerten; diese ist hiernach

$$A = \frac{5515}{T}.$$

Sie bezieht sich auf einwertige Ionen. Für mehrwertige Ionen ist, wenn v die Wertigkeit bedeutet:

$$A' = v^6 \frac{167{,}7}{T^3} 10^9 \quad \text{bzw.} \quad A = v^3 \frac{5515}{T}.$$

Wohlgemerkt müssen alle Konzentrationen bei Verwendung dieser Zahlen nach Molen (nicht nach Äquivalenten) gerechnet werden. Für ein einwertiges Ion nimmt die A-Konstante für verschiedene Temperaturen folgende Werte an:

t	T	A	t	T	A
10	283	19,49	22	295	18,69
12	285	19,35	24	297	18,57
14	287	19,22	25	298	18,51
16	289	19,08	26	299	18,44
18	291	18,95	28	301	18,32
20	293	18,82	30	303	18,20

Immerhin ist zu der Theorie dieser Konstante folgendes zu bemerken. Ihre zahlenmäßige Berechnung hängt, wie auch aus vorstehendem bereits hervorgeht, davon ab, wie der Wert M der

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 113 (1920), 135.

Konstante des Anziehungsgesetzes einzuschätzen ist. Es können hierbei, worauf bereits Hertz aufmerksam gemacht hat, folgende Fälle möglich sein:

1. Bei Nichtberücksichtigung der Dielektrizitätseigenschaft des Lösungsmittels ist

$$M = \frac{e^2}{m}.$$

2. Wenn das Lösungsmittel als homogenes Medium mit der Dielektrizitätskonstante D anzusehen ist, so gilt

$$M = \frac{1}{D}\frac{e^2}{m}.$$

Dieser Ansatz dürfte zutreffen, wenn die Abmessungen der Ionen groß gegen die Abstände der Molekeln des Lösungsmittels sind und von diesen durchdrungen werden können. Ferner aber auch dann, wenn die Ionen sehr klein sind und es ihnen möglich ist, entweder die Wassermolekeln zu durchdringen, oder aber doch den beiden Polen des Dipols außerordentlich nahezukommen und gelegentlich auch zwischen sie zu treten.

3. Andererseits könnte es auch sein, daß die Ionen die Dipole des Lösungsmittels nicht durchdringen und von ihnen stets Abstände besitzen, die groß sind gegen die Molekeldimensionen. Dann folgt aus den Überlegungen, die zu der bekannten Lorenz-Lorentzschen Gleichung führen:

$$M = \frac{D+2}{3D}\cdot\frac{e^2}{m}.$$

4. Oder wenn D groß ist, folgt dann aus 3.:

$$M = \frac{e^2}{3m}.$$

Letztere Form ist oben bei der Berechnung zugrunde gelegt worden. Berechnet man A nach den Fällen 1, 2 und 4, so ergibt sich:

Fall 1. $AT = 16559$, $A = 55{,}5$ für 25^0,
Fall 2. $AT = 204{,}4$, $A = 0{,}68$ „ „ ,
Fall 4. $AT = 5515$, $A = 18{,}51$ „ „ .

Der Fall 4 stellt demgemäß eine mittlere Annahme zwischen den Extremen der Fälle 1 und 2 dar. Nun kann man aber alle diese drei Fälle in der Form schreiben:

$$M = \frac{1}{\delta}\cdot\frac{e^2}{m},$$

worin δ eine Größe (Dielektrizitätskonstante) ist, die sich von 1 bis D verändern kann. Ist es daher möglich, die Konstante A auf rein empirischem Wege, zugleich mit der ganzen Theorie sicherzustellen, so muß sich dann die Größe δ berechnen lassen (vgl. hierüber S. 192).

Die B-Konstante des Leitvermögens.

Die B-Konstante besitzt die Bedeutung:

$$B = \frac{1}{\lambda_0 g},$$

so daß die universelle Leitfähigkeitsfunktion auch geschrieben werden kann:

$$\lambda_0 - \lambda = \lambda_0 g \psi(\omega).$$

Jedoch ist hierin g keine Universalkonstante, wie dies bei A der Fall sein soll, vielmehr ist sie gegeben durch den Ausdruck:

$$g = \frac{8\pi L a^3 k T}{3 M m}.$$

Hierin ist die Bedeutung der Zeichen dieselbe wie S. 167 angegeben. Hierzu kommt L die mittlere Weglänge des Ions. Da die mittlere Weglänge bei nicht allzu großen Unterschieden des Ionendurchmessers nicht sehr verschieden sein wird, so muß g nahezu eine universelle Konstante sein. Setzt man nunmehr die Zahlenwerte ein, so wird

$$g = 3898\, TL.$$

Ionenbeweglichkeit und Leitvermögen.

Die oben besprochene Theorie bezieht sich auf das Ionenleitvermögen, also auf die Ionenbeweglichkeit. Primär gegeben ist aber für alle praktischen Fälle der Elektrochemie nicht diese, sondern das Leitvermögen. Es bedarf daher der Untersuchung, inwieweit und unter welchen Bedingungen das molare Leitvermögen ebenfalls durch eine ψ-Funktion ausgedrückt werden kann.[1]) Sind

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 113 (1920), 135. R. Lorenz und W. Michael, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 116 (1921), 161.

diese ψ-Funktionen gerade wie die Ionenleitfähigkeiten (Ionenbeweglichkeiten) einfach addierbar, etwa wie

$$\mu = \lambda_K + \lambda_A = u + v ,$$

worin u und v die Ionenbeweglichkeiten sind. Letztere haben wir, wie die λ-Werte, mit der Konzentration veränderlich zu setzen. Ihre Grenzwerte sollen mit u_0 und v_0 bezeichnet werden.

Dann sind die beiden universellen Funktionen der Beweglichkeiten gegeben durch

$$B_1(u_0 - u) = \psi(\omega)_1$$
$$B_2(v_0 - v) = \psi(\omega)_2 .$$

Betrachten wir nun stets u und v bei gleichen Konzentrationen, so ist (siehe S. 164)

$$\psi(\omega)_1 = \psi(\omega)_2 ,$$

da ja $\omega = A \cdot [S]^{1/2}$ ist. Allerdings ist hierbei vorausgesetzt, daß nicht nur $[S]^{1/2}$, sondern auch A für beide Ionen das gleiche ist. Also, wenn die A-Konstante, wie die Theorie dies ja fordert, universell ist, dann gelten die Gleichungen

$$u_0 - u = \frac{1}{B_1}\psi(\omega),$$
$$v_0 - v = \frac{1}{B_2}\psi(\omega)$$
$$(u_0 + v_0) - (u + v) = \left(\frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_2}\right)\psi(\omega) .$$

Weiter ist

$$u_0 + v_0 = \mu_0 \quad \text{und} \quad u + v = \mu ,$$

und ferner setzen wir

$$\frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_2} = \frac{1}{B} .$$

Dann nimmt die letzte Gleichung die Form an:

$$B(\mu_0 - \mu) = \psi(\omega) .$$

Dies ist aber, wie ersichtlich, genau die ursprüngliche Funktion, in der für das Salz sich wiederum (wie für die einzelnen Ionen) eine besondere Konstante B befindet. Diese ist

$$B = \frac{B_1 B_2}{B_1 + B_2} .$$

Wenn also für zwei Ionen die K-Konstante ihrer Beweglichkeit gleich groß ist, so ist das molare Leitvermögen des aus ihnen zusammengesetzten Salzes eine ψ-Funktion, es wird durch die im vorigen Abschnitt auseinandergesetzte Theorie dargestellt.

Die Frage ist, ob und inwieweit nun das molare Leitvermögen μ eines Salzes hierdurch dargestellt wird, wenn die A-Konstanten der Beweglichkeiten seiner Ionen voneinander verschieden sind. Diese Frage hat sich[1]) auf rein mathematischem Wege, bei welchem die Addition zweier ψ-Funktionen allgemein betrachtet wurde, leider nicht befriedigend beantworten lassen. Hingegen führt folgende empirische Betrachtung zum Ziel[2]), die darauf beruht, zwei ψ-Kurven zu addieren, welche für eine bestimmte Verschiedenheit zweier A-Werte (A_1 und A_2) berechnet wurden, und festzustellen, ob die dabei erhaltene Kurve sich noch als ψ-Funktion behandeln läßt. Es wurde dabei angenommen, daß das Verhältnis $A_1 : A_2 = 1 : 2$ bereits einen extremen Fall der Abweichung darstellt, und dieser Fall sowohl für gleiche Neigung der Kurven, also für

$$\frac{A_1}{B_1} = \frac{A_2}{B_2},$$

als auch für verschiedene Neigung, nämlich für

$$\frac{A_1}{B_1} : \frac{A_2}{B_2} = 1 : 2$$

durchgerechnet. Endlich wurde noch ein mittlerer Fall behandelt für ein Verhältnis

$$A_1 : A_2 = 2 : 3$$

und für verschiedene Neigung der Kurven. Hierbei ergab sich, daß die Abweichungen der addierten Kurven bei gleicher Neigung besonders gering sind, bei verschiedener etwas größer werden, aber immer noch so, daß sie bei den hier angeführten Fällen noch unterhalb der Grenze der Versuchsfehler, auch ziemlich exakt durchgeführter Leitfähigkeitsmessungen fallen. In den nachstehenden Tabellen ist die Größenordnung der Werte ungefähr den tatsächlich vorkommenden Fällen angepaßt. Auch $\lambda_0 = \mu_0$ läßt sich mit großer Genauigkeit noch bestimmen.

---

[1]) Vgl. die S. 168, Anm. 1, zitierte Abhandlung.

[2]) Rich. Lorenz und W. Michael, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 116 (1921), 161.

Addition von ψ-Kurven.

$[S]^{1/2}$	0	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	$A_1=10$ $B_1=1$
$\frac{1}{B_1}\psi(A_1[S]^{1/2})$	0	0,504	0,951	1,441	2,471	3,520	4,567	5,611	7,677	9,723	$A_2=5$ $B_2=1$
$\frac{1}{B_2}\psi(A_2[S]^{1/2})$	0	0,149	0,310	0,504	0,951	1,441	1,951	2,471	3,520	4,567	
$\frac{\psi_1}{B_1}+\frac{\psi_2}{B_2}$	0	0,653	1,261	1,945	3,422	4,961	6,518	8,082	11,197	14,290	
$\frac{1}{B_1}\psi(A[S]^{1/2})$	0	0,62	1,22	1,90	3,38	4,93	6,48	8,05	11,16	14,22	$A=7,585$ $B=0,5091$
$\frac{\psi_1}{B_1}+\frac{\psi_2}{B_2}-\Delta$	−0,045	0,61	1,22	1,90	3,38	4,92	6,47	8,04	11,15	14,24	$\Delta=0,045$
Diff.	−0,04	0,01	0	0	0	0,01	0,01	0,01	0,01	−0,02	

$[S]^{1/2}$	0	0,06	0,08	0,12	0,16	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	$A_1=10$ $B_1=1$
$\frac{\psi_1}{B_1}$	0	0,209	0,347	0,676	1,046	1,441	2,471	3,520	4,567	5,611	$A_2=15$ $B_2=1$
$\frac{\psi_2}{B_2}$	0	0,423	0,676	1,242	1,848	2,471	4,044	5,611	7,163	8,702	
$\frac{\psi_1}{B_1}+\frac{\psi_2}{B_2}$	0	0,632	1,023	1,918	2,894	3,912	6,515	9,131	11,730	14,313	
$\frac{\psi}{B}$	0	0,62	1,01	1,90	2,88	3,90	6,50	9,12	11,71	14,30	$A=12,5$ $B=0,501$
$\frac{\psi_1}{B_1}+\frac{\psi_2}{B_2}-\Delta$	−0,01	0,62	1,01	1,90	2,88	3,90	6,50	9,12	11,72	14,30	$\Delta=0,013$
Diff.	+0,01	0	0	0	0	0	0	0	−0,01	0	

$[S]^{1/2}$	0	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0		$A_1=5$ $B_1=1$
$\frac{\psi_1}{B_1}$	0	0,149	0,310	0,504	0,951	1,441	2,471	3,520	4,567		$A_2=10$ $B_2=2$
$\frac{\psi_2}{B_2}$	0	0,252	0,476	0,720	1,236	1,766	2,805	3,839	4,861		
$\frac{\psi_1}{B_1}+\frac{\psi_2}{B_2}$	0	0,401	0,786	1,224	2,187	3,201	5,276	7,359	9,428		
$\frac{\psi}{B}$	0	0,38	0,76	1,20	2,16	3,18	5,26	7,34	9,40		$A=6,8$ $B=0,685$
$\frac{\psi_1}{B_1}+\frac{\psi_2}{B_2}-\Delta$	−0,02	0,38	0,76	1,20	2,17	3,18	5,26	7,34	9,41		$\Delta=0,020$
Diff.	−0,02	0	0	0	0,01	0	0	0	−0,01		

In diesen Tabellen bedeutet A den durch Näherung gefundenen Wert der A-Konstante der Summations-ψ-Kurve. Δ gibt an, um wieviel das berechnete λ_0 tiefer liegt als das tatsächliche. Die Spalte „Diff." zeigt die Abweichungen der durch Näherung erhaltenen ψ-Kurve von der durch Addition erhaltenen Superpositionskurve.

Es geht also aus der Kleinheit der Fehler, die ein gutes Stück hinter den Beobachtungsfehlern zurückbleiben, hervor, daß man wohl berechtigt ist, innerhalb gewisser Grenzen die ψ-Funktion auch auf das molare Leitvermögen der Elektrolyte anzuwenden, also $\lambda = \mu$ zu setzen.

Die rechnerische Ermittlung der Konstanten λ_0, A, B der Leitfähigkeitskurve.

Hat man das molare Leitvermögen eines Salzes oder die Ionenbeweglichkeit (Ionenleitvermögen) eines Einzelions als Funktion der Konzentration beobachtet, so besteht die weitere Aufgabe darin, die Konstanten λ_0, A und B zu ermitteln. Es handelt sich nicht mehr darum, wie dies früher der Fall zu sein schien, lediglich den Grenzwert λ_0 auffinden zu wollen, vielmehr ist damit die gleichzeitige Auffindung der Konstanten A und B der universellen Funktion verknüpft. Dies läßt sich rechnerisch aus den oben (S. 164) angeführten Gleichungen nur mit Hilfe der Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate bewerkstelligen. Doch hat sich hierbei die Möglichkeit ergeben, eine graphische Methode einzuführen, über welche weiter unten berichtet wird (S. 185). Für gewöhnlich ist die Methode der kleinsten Quadrate meist ja auch nicht besonders schwierig, jedoch treten in diesem Falle, wegen der besonders großen „Sprödigkeit" der hier zu bewältigenden Gleichungen, ziemlich umständliche Verhältnisse ein. Handelt es sich darum, die Theorie zu prüfen, zu bestätigen, so ist man doch wohl genötigt, diesen Weg einzuschlagen. Von den drei Konstanten lassen sich λ_0 und B durch Elimination in der folgenden Weise entfernen. Hierbei soll zur Vereinfachung das Zeichen

$$[S]^{1/3} = c$$

eingeführt werden. Für eine gegebene Beobachtungsreihe ist dann:

$$\begin{aligned} B(\lambda_0 - \lambda_1) &= \psi(A c_1), \\ B(\lambda_0 - \lambda_2) &= \psi(A c_2) \\ \hline B(\lambda_1 - \lambda_2) &= \psi(A c_2) - \psi(A c_1) \end{aligned},$$

wodurch λ_0 eliminiert ist. Weiter ist

$$\begin{aligned} B(\lambda_1 - \lambda_2) &= \psi(A\,c_2) - \psi(A\,c_1) \\ B(\lambda_1 - \lambda_3) &= \psi(A\,c_2) - \psi(A\,c_1) \end{aligned}, \qquad \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_3} = \frac{\psi(A\,c_2) - \psi(A\,c_1)}{\psi(A\,c_3) - \psi(A\,c_1)},$$

wodurch B eliminiert ist. Es ist hierbei $\lambda_1 > \lambda_2$ angenommen. In dieser Gleichung läßt sich aber ψ nicht nach A auflösen. Mithin muß A durch Probieren gefunden werden. Die dazu zu verwendenden drei Punkte (Beobachtungen) sollen möglichst nicht auf dem „geraden" Anteil der Kurve liegen. Hat man für A auf diese Weise einen Annäherungswert gefunden, so lassen sich B und λ_0 aus obigen Gleichungen (ebenfalls angenähert) bestimmen. Hiernach läßt sich eine Kurve des Leitvermögens berechnen, in die aber im allgemeinen die übrigen beobachteten Punkte nicht genau passen werden, da sie zur Berechnung nicht verwendet wurden. Die weitere Aufgabe besteht also darin, aus den genäherten Werten von $\{A\}_1\{B\}_1$ und $\{\lambda_0\}$ mittels sämtlicher Beobachtungen die endgültigen Werte zu bestimmen.

Um die Schreibweise nachfolgender Formeln zu vereinfachen, setzen wir:

$$\{A\} = a, \qquad \{B\} = b, \qquad \{\lambda_0\} = l.$$

Zu diesen sind mit Hilfe der Ausgleichsrechnung die kleinen Zuschläge α, β, γ zu bestimmen, die man machen muß, um unter Berücksichtigung des gesamten Beobachtungsmateriales die wahrscheinlichsten Werte der drei Konstanten zu erhalten. Die Gleichung der ψ-Funktion läßt sich schreiben:

$$\lambda = \lambda_0 - \frac{\psi(A\,c)}{B}.$$

Setzt man hierin die Annäherungswerte ein, so wird sie zu

$$\lambda = l - \frac{\psi(a\,c)}{b}.$$

Nun entwickelt man dies nach Taylor und bekommt:

$$\lambda = l + \alpha - \frac{\psi(a\,c)}{b} - \frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{\psi(a\,c)}{b}\right)\beta - \frac{\partial}{\partial A}\left(\frac{\psi(a\,c)}{b}\right)\gamma.$$

Zur weiteren Vereinfachung bezeichnen wir die Differentiale mit $-p$ und $-q$ und schreiben:

$$\lambda = l + \alpha - \frac{\psi(a\,c)}{b} + p\beta + q\gamma .$$

Dies läßt sich weiter schreiben zu

$$\lambda - l + \frac{\psi(a\,c)}{b} = \alpha + p\beta + q\gamma .$$

Wären nun unsere Bestimmungen und die Ermittlung von l, a, b vollkommen genau, so wäre

$$l - \lambda = \frac{\psi(a\,c)}{b}, \quad \text{folglich} \quad \lambda - l + \frac{\psi(a\,c)}{b} = 0 .$$

Dann würde natürlich auch die andere Seite obiger Gleichung gleich Null sein. In Wirklichkeit ist das nicht der Fall, die linke Seite wird einen Rest τ ergeben, und zwar so oftmals, als wir Beobachtungspunkte zur Verfügung haben. Irgendeine dieser Gleichungen wird also dann lauten:

$$\tau_i = \alpha + p_i\beta + q_i\gamma .$$

Hierin ist

$$p_i = -\frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{\psi(a\,c)}{b}\right) = \frac{\psi(a\,c_i)}{b^2},$$

$$q_i = -\frac{\partial}{\partial A}\left(\frac{\psi(a\,c)}{b}\right) = -\frac{\frac{d\psi}{d\omega}\cdot\frac{d\omega}{dA}}{b} = -\frac{\psi'(a\,c_i)\,c_i}{b} .$$

α, β und γ sollen nun so gewählt werden, daß

$$\sum R_i^2 = \sum[\alpha + p_i\beta + q_i\gamma - \tau_i]^2$$

ein Minimum wird.

Dies ist der Fall, wenn die drei Bedingungsgleichungen erfüllt sind:

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\sum R_i^2 = 0 ,$$

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\sum R_i^2 = 0 ,$$

$$\frac{\partial}{\partial\gamma}\sum R_i^2 = 0 .$$

Oder ausgeführt:

$$n\alpha + \sum p_i\beta + \sum q_i\gamma = \sum r_i$$
$$\sum p_i\alpha + \sum p_i^2\beta + \sum p_iq_i\gamma = \sum p_i r_i$$
$$\sum q_i\alpha + \sum p_iq_i\beta + \sum q_i^2\gamma = \sum q_i r_i .$$

Hierbei ist n = Zahl der Beobachtungen. Diese drei Gleichungen liefern α, β und γ, und es ist dann

$$\{\lambda_0\} + \alpha = \lambda_0 , \quad \{B\} + \beta = B , \quad \{A\} + \gamma = A ,$$

Experimentelle Erfahrung.

Eine Prüfung der Theorie der universellen Kurve des molaren Leitvermögens und der Ionenbeweglichkeit an dem in der Literatur aufgestapelten Beobachtungsmaterial würde schon deshalb bedenklich sein, weil sich diese Beobachtungen bereits gegenüber der Entscheidung zwischen den empirischen Extrapolationsformeln als weitgehend ungenügend erwiesen haben (siehe S. 129 u. fgde.). Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, es nachträglich im Sinne der neueren Anschauungen doch noch zu verwerten, um es nicht gänzlich verloren gehen zu lassen. Dies muß aber eine Aufgabe für sich sein, die in befriedigender Weise nur gelöst werden kann, wenn die Theorie der universellen Kurve anderweitig durch die Erfahrung als festbegründet dasteht und diese Erfahrung eine ausgedehnte sein wird. Für die unmittelbare Prüfung der Theorie war es erforderlich, ein besonderes Beobachtungsmaterial herbeizuschaffen. Ein solches liegt in einer Reihe von Arbeiten vor[1]), die sich auf das molare Leitvermögen der folgenden Salze beziehen: $CH_3 \cdot COONa$, $KMnO_4$, KCl, NaCl, KBr, NaBr, und ferner auf die Ionenbeweglichkeiten von MnO_4', BrO_4', F', ClO_3', welche direkt gemessen werden konnten. In der folgenden Tabelle sind zunächst die Messungen über Natriumacetat (Lorenz und Osswald) enthalten, zur Veranschaulichung sind ihr die zu den Konzentrationen und Leitfähigkeiten zugehörigen Werte der Ordinaten und Abszissen auf der universellen Leitfähigkeitskurve beigegeben.

---

[1]) Rich. Lorenz und Ph. Osswald, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 209. — Rich. Lorenz und W. Neu, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 116 (1921), 45. — Rich. Lorenz und W. Michael, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 116 (1921), 161.

Molare Leitfähigkeit von Natriumacetat.
(Nach Lorenz und Osswald.)

[S]	10°			18°			25°		
	μ_{18}	Ordinate $B(\mu_0 - \mu)$	Abszisse AC	μ_{18}	Ordinate $B(\mu_0 - \mu)$	Abszisse AC	μ_{25}	Ordinate $B(\mu_0 - \mu)$	Abszisse AC
3,0	17,07	—	—	—	—	—	—	—	—
2,0	24,16	—	—	—	—	—	—	—	—
1,0	33,76	—	—	41,72	8,296	8,461	49,16	7,90	8,20
0,8	36,14	—	—	44,64	7,601	7,860	52,52	7,24	7,61
0,6	38,93	—	—	48,06	6,786	7,142	56,43	6,49	6,915
0,4	41,24	—	—	52,10	5,825	6,239	61,18	5,58	6,04
0,3	44,26	9,80	10,04	54,57	5,236	5,668	64,13	5,0	5,49
0,2	46,75	8,50	8,76	57,65	4,503	4,952	67,83	4,29	4,795
0,15	48,51	7,59	7,96	59,65	4,027	4,499	70,07	3,86	4,36
0,1	50,41	6,71	6,92	62,14	3,434	3,930	72,91	3,304	3,81
0,08	—	—	—	63,29	3,160	3,649	—	—	—
0,06	52,58	5,48	5,87	84,85	2,788	3,315	76,21	2,68	3,21
0,04	—	—	—	66,58	2,376	2,896	—	—	—
0,03	54,93	4,26	4,66	67,78	2,091	2,631	79,71	2,00	2,55
0,02	—	—	—	69,22	1,748	2,299	81,40	1,67	2,23
0,015	—	—	—	69,99	1,565	2,088	—	—	—
0,01	57,90	2,74	3,23	71,21	1,274	1,824	83,79	1,21	1,77
0,008	—	—	—	71,85	1,122	1,694	—	—	—
0,006	58,86	2,22	2,72	—	—	—	85,25	0,925	1,49
0,004	—	—	—	73,23	0,793	1,344	—	—	—
0,003	60,03	1,62	2,16	—	—	—	86,79	0,63	1,18
0,002	—	—	—	74,27	0,545	1,067	—	—	—
0,001	61,31	0,955	1,5	74,90	0,395	0,847	88,22	0,35	0,82

10°	$A = 15$	$B = 0{,}518$	$\mu_0 = 63{,}15$
18°	$A = 8{,}469$	$B = 0{,}2381$	$\mu_0 = 76{,}56$
25°	$A = 8{,}2$	$B = 0{,}193$	$\mu_0 = 90{,}05$

Die unterhalb der Tabelle angegebenen drei Konstanten A, B, μ_0 sind rechnerisch nach den S. 164 angegebenen Formeln ermittelt. Die in der Tabelle angegebenen Ordinaten und Abszissen liefern in der Tat die von der Theorie geforderte universelle Kurve des Leitvermögens. In Fig. 13 findet sich diese Kurve gezeichnet (ausgezogene Linie). Die beobachteten Punkte (nach den mittels der Konstanten berechneten Ordinaten und Abszissen eingetragen)

fallen völlig genau mit dieser Kurve zusammen. Hierdurch war die Anwendbarkeit dieser Theorie zum erstenmal erwiesen.

Immerhin war dieser Beweis zunächst nur an einem einzigen Stoffe ($CH_3 \cdot COONa$), wenn auch bei verschiedenen Temperaturen, geführt, und der zur Verwendung gekommene Stoff war ein Salz, während sich die Theorie, genau genommen, zunächst auf die Ionenbeweglichkeit bezieht (vgl. S. 170). Es wurde daher eine zweite Beobachtungsserie durchgeführt (Lorenz und Neu), bei welcher die Ionenbeweglichkeit direkt gemessen wurde. Dies geschah nach der Methode der im Potentialgefälle wandernden

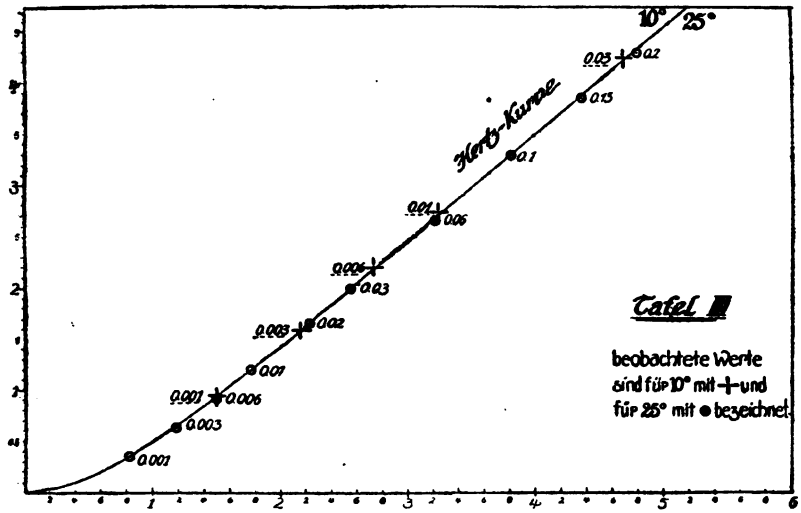


Fig. 13.

Grenzschichten zweier übereinander geschichteter Elektrolyte mit einem gleichnamigen Ion, von denen das eine gefärbt ist. Hierbei kamen für die Einrichtung der Versuche und für deren Deutung die theoretischen Ausführungen zu Hilfe, welche M. v. Laue[1]) ausführlich entwickelt hat. Als gefärbtes Ion diente MnO_4', dessen Wanderungsgeschwindigkeit direkt bestimmt werden konnte. Es zeigte sich aber weiter, daß es nach den Ausführungen Laues möglich ist, das wandernde MnO_4'-Ion als Indikator für andere Ionen zu benutzen, so daß auch deren Geschwindigkeit gemessen werden konnte. In dieser Weise konnte die Ionenbeweglichkeit

[1]) M. von Laue, Die Wanderung von Unstetigkeiten in elektrolytischen Lösungen. Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 93 (1915), 329.

(Ionenleitvermögen) in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration an folgenden Ionen ermittelt werden: bei 18°: MnO_4', BrO_3', F', und bei 25° MnO_4', F'.

Diese Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben: In der ersten Rubrik unter $V \cdot 10^7$ ist jeweils die Wanderungsgeschwindigkeit in cm/sek. : Volt/cm verzeichnet. Ihre Multipliktion mit $F = 96540$ Cb ergibt die Beweglichkeit v. Weiter

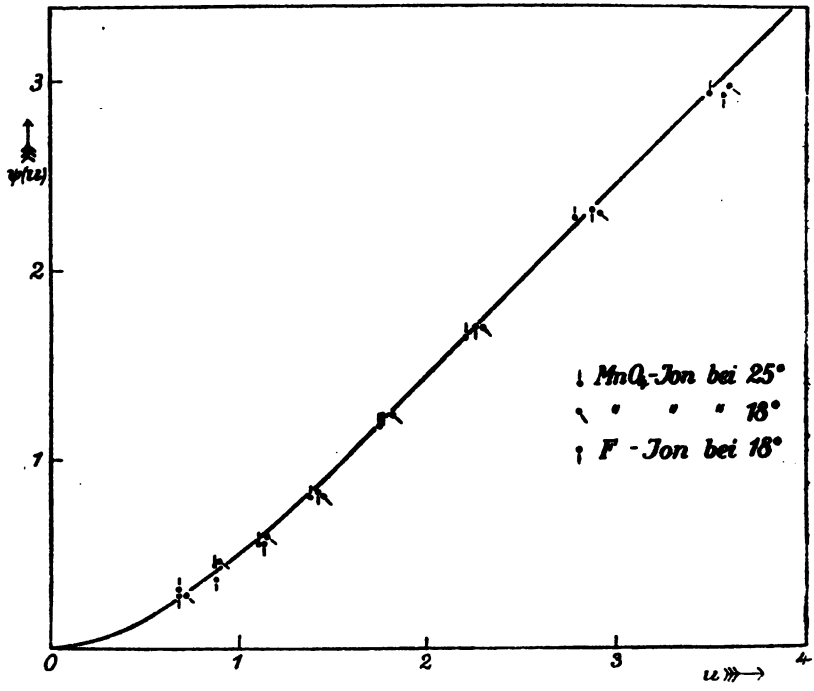


Fig. 14.

findet man wieder die beiden Koordinaten $B(v_0 - v)$ und AC verzeichnet. In Fig. 14 sind die durch sie bezeichneten Punkte für MnO_4' bei 25°, MnO_4 bei 18° und F' bei 18° auf die universelle ψ-Kurve eingetragen. Sie decken sich mit ihr. Hierdurch war die Anwendbarkeit der Theorie zum zweiten Male erwiesen, in diesem Falle durch die von ihr geforderte Ionenbeweglichkeit.

Nun durfte an die Aufgabe herangetreten werden, einen Cyklus von Salzen auf molares Leitvermögen hin zu untersuchen, der so beschaffen war, daß er mittels bei verschiedenen Konzentrationen

	[S]	1/4	1/8	1/16	1/32	1/64	1/128	1/256	1/512	1/1024	1/2048
	$[S]^{1/2} = C$	0,630	0,5	0,396	0,320	0,25	0,195	0,159	0,126	0,0975	0,0773
MnO_4'	$V \cdot 10^7$	433,1	462,0	485,2	499,1	513,3	523,6	533,2	537,6	540,0	541,0
$t = 18^0$	$FV = v$	41,9	44,59	46,82	48,26	49,54	50,53	51,44	51,88	52,15	52,52
	$v_0 - v$	11,23	8,54	6,31	4,87	3,59	2,60	1,69	1,25	0,98	0,61
	$B(v_0 - v)$	5,30	4,03	2,98	2,30	1,70	1,23	0,79	0,59	0,46	0,28
	AC	5,73	4,55	3,60	2,91	2,28	1,77	1,46	1,15	0,89	0,71
				$A = 9,13$;	$B = 0,472$;	$v_0 = 53,13$					
MnO_4'	$V \cdot 10^7$	503,6	533,2	564,1	580,4	596,9	608,8	620,0	625,1	627,8	628,2
$t = 25^0$	$FV = v$	48,60	51,84	54,33	56,01	57,60	58,75	59,70	60,32	60,58	60,92
	$v_0 - v$	13,08	9,84	7,35	5,67	4,08	2,93	1,98	1,36	1,10	0,76
	$B(v_0 - v)$	5,67	4,27	3,19	2,46	1,77	1,27	0,86	0,59	0,48	0,33
	AC	5,54	4,39	3,49	2,77	2,20	1,745	1,385	1,099	0,873	0,68
				$A = 8,787$;	$B = 0,402$;	$v_0 = 61,68$					
BrO_3'	$V \cdot 10^7$	356,5	383,5	404,1	417,6	430,1	440,4	448,7	456,0	459,1	—
$t = 18^0$	$FV = v$	34,4	37,0	39,0	40,3	41,5	42,5	43,3	44,0	44,3	—
	$v_0 - v$	10,8	8,2	6,2	4,9	3,7	2,7	1,9	1,2	0,9	—
	$B(v_0 - v)$	5,313	4,03	3,05	2,41	1,83	1,33	0,93	0,58	0,44	—
	AC	5,733	4,55	3,60	2,91	2,28	1,77	1,46	1,15	0,89	—
				$A = 9,14$;	$B = 0,4920$;	$v_0 = 45,20$					
F'	$V \cdot 10^7$	—	398,6	412,1	426,2	440,2	450,8	460,1	466,1	470,5	472,1
$t = 18^0$	$FV = v$	—	37,6	39,8	41,13	42,48	43,50	44,40	44,98	45,40	45,56
	$v_0 - v$	—	8,57	6,37	5,04	3,69	2,67	1,77	1,19	0,77	0,61
	$B(v_0 - v)$	—	3,98	2,93	2,32	1,70	1,23	0,82	0,55	0,36	0,28
	AC	—	4,50	3,56	2,88	2,25	1,76	1,44	1,13	0,88	0,69
				$A = 9,02$;	$B = 0,4647$;	$v_0 = 46,17$					

bekannter Ionenbeweglichkeiten einzelner Bestandteile in eine Reihe von Ionenbeweglichkeitskurven aufgelöst werden konnte (Lorenz und Michael). Es wurde das molare Leitvermögen von von $KMnO_4$, KCl, NaCl, KBr, NaBr zu diesem Zwecke untersucht. Bei den Chloriden und Bromiden erwies sich die Additivität (im Kohlrauschschen Sinne, geprüft durch Differenzbildung) in weitgehendem Maße erfüllt und erstreckt sich praktisch bis in das Gebiet von $^1/_{32}$ n., wie aus der Gleichheit der Differenzen, die in Tab. 30 verzeichnet sind ersichtlich ist. Aus dem molaren Leitvermögen von $KMnO_4$ wurde durch Abzug der Beweglichkeiten des MnO_4'-Ions, für die eine ψ-Kurve gegeben war, bei den zugehörigen Konzentrationen die Beweglichkeiten des K'-Ions gefunden, und dann hierauf die ψ-Funktion angewendet. Es erwies sich, daß wiederum eine solche herauskommt. Nunmehr wurde aus den Leitfähigkeitswerten für KCl mittels dieser die ψ-Kurve für das Cl'-Ion erhalten, usw. bis der Zyklus geschlossen war. Hierbei stellte es sich in Übereinstimmung mit den Befunden, welche schon die Prüfung der Kohlrauschschen Beobachtungen auf Ionenbeweglichkeiten ergeben hatte (siehe S. 138), heraus, daß es nicht möglich war die ψ-Funktion auf die Gesamtheit der Kurvenpunkte anzuwenden. Gute Resultate sind nur zu erhalten, wenn man die größeren Konzentrationen (etwa von $^1/_{16}$ n. aufwärts) nicht mehr in Betracht zieht. Durch diesen Befund ist zum erstenmal eine Grenze der Gültigkeit der Theorie von P. Hertz aufgefunden, deren weitere Untersuchung sehr wichtige theoretische Ergebnisse im Gefolge haben kann. In der Theorie von P. Hertz befinden sich einige auf konzentrierten Lösungen bezügliche Vereinfachungen eingeführt. Man erkennt diese Grenze schon äußerlich daran, daß die experimentelle Leitfähigkeitskurve sich von etwa $^1/_{20}$ n. an mit steigenden Konzentrationen mehr zu krümmen beginnt, als dies nach der ψ-Funktion erlaubt ist. Diese Abweichungen sind auch aus den Zahlen der Tabelle 30 ersichtlich. Diese Tabelle enthält die hier erwähnten Beobachtungen zusammengestellt. Der auf der Tabelle angegebene Zyklus schließt sich dadurch, daß zum Schluß aus $\psi(Na')$ und $\psi(Br')$ das Leitvermögen von NaBr für alle Konzentrationen berechnet wird. Die sich an dieser Stelle zusammenfindenden Fehler des ganzen Zyklus sind dermaßen gering, daß hiermit eine ziemlich endgültige Prüfung der Anwendbarkeit dieser Theorie vorläufig abgeschlossen sein dürfte.

$[S]$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$	$^1/_{1024}$	$^1/_{2048}$
$[S]^{1/3} = C$	0,5000	0,3968	0,3150	0,2500	0,1984	0,1575	0,1250	0,0992	0,07875
$\mu(KMnO_4)$	112,24	117,36	121,74	125,45	128,20	130,36	132,03	133,26	134,17
$\mu(KCl)$	127,44	132,22	136,34	139,79	142,65	144,86	146,62	147,82	148,87
$\mu(NaCl)$	105,28	109,94	113,90	117,16	119,82	121,81	123,41	124,58	125,43
$\mu(KBr)$	129,93	134,38	138,35	141,83	144,60	146,88	148,55	149,81	150,73
$\mu(NaBr)$	107,83	112,33	116,06	119,27	121,81	123,93	125,44	126,60	127,38
$\mu(KBr) - \mu(KCl)$	2,49	2,16	2,01	2,04	1,95	2,02	1,93	1,99	1,86
$\mu(NaBr) - \mu(NaCl)$	2,55	2,39	2,16	2,11	1,99	2,12	2,03	2,02	1,95
$v(MnO_4)$ berechnet aus $\psi(MnO_4)$	51,88	54,26	56,13	57,60	58,73	59,58	60,22	60,68	61,01
$\mu(KMnO_4) - v(MnO_4) = u(K')$ beob.	60,36	63,10	65,61	67,85	69,47	70,78	71,81	72,58	73,16
$u(K')$				$A = 13{,}3$;	$B = 0{,}427$;	$u_0 = 74{,}40$			
$u(K')$ ber.	59,68	63,03	65,69	67,82	69,49	70,80	71,80	72,57	73,13
Diff.	0,68	0,07	−0,08	0,03	−0,02	−0,02	0,01	0,01	0,03
$\mu(KCl) - u(K')$ ber. $= v(Cl')$ beob.	67,76	69,19	70,65	71,97	73,16	74,06	74,82	75,25	75,74
$v(Cl')$				$A = 15{,}06$;	$B = 0{,}712$;	$u_0 = 76{,}63$			
$v(Cl')$ ber.	66,53	68,78	70,58	72,03	73,17	74,07	74,77	75,31	75,70
Diff.	1,23	0,41	0,07	−0,06	−0,01	−0,01	0,05	−0,06	0,04
$\mu(NaCl) - v(Cl')$ ber. $= u(Na')$ beob.	38,75	41,16	43,32	45,13	46,65	47,74	48,64	49,27	49,73
$u(Na')$				$A = 10{,}54$;	$B = 0{,}379$;	$u_0 = 50{,}69$			
$u(Na')$ ber.	37,89	40,91	43,29	45,17	46,65	47,76	48,63	49,26	49,71
Diff.	0,86	0,25	0,03	−0,04	0,00	−0,02	0,01	0,01	0,02
$\mu(KBr) - u(K')$ ber. $= v(Br')$ beob.	70,25	71,35	72,66	74,01	75,11	76,08	76,75	77,24	77,60
$v(Br')$				$A = 14{,}7$;	$B = 0{,}714$;	$v_0 = 78{,}52$			
$v(Br')$ ber.	68,70	70,91	72,67	74,06	75,18	76,05	76,75	77,24	77,63
Diff.	1,55	0,44	−0,01	−0,05	−0,07	0,03	0,02	0,00	−0,03
$u(Na')$ ber. $+ v(Br')$ ber. $= \mu(NaBr)$ ber.	106,59	111,82	115,96	119,23	121,83	123,81	125,36	126,50	127,34
Diff. $\mu(NaBr)$ beob. $- \mu(NaBr)$ ber.	1,24	0,51	0,10	0,04	−0,02	0,12	0,08	0,10	0,04

Experimentelle Erfahrungen über die A-Konstante.

Folgende Tabelle enthält die bisherigen Erfahrungen über die A-Konstanten.

	$t°$	T	A	AT	A ber.
$CH_3 \cdot COONa$	10	283	15	4245	19,48
„	18	291	8,469	2464	18,95
„	25	298	8,2	2444	18,51
MnO_4'	18	291	9,13	2657	18,95
„	25	298	8,787	2619	18,51
BrO_3'	18	291	9,14	2660	18,95
F'	18	291	9,02	2625	18,95
K'	25	298	13,3	3963	18,51
Cl'	25	298	15,05	4488	18,51
Na'	25	298	10,54	3141	18,51
Br'	25	298	14,7	4381	18,51

Der theoretische Wert ist wie oben (S. 168) angeführt:

$$AT = 5515 .$$

Hieraus ist die letzte Rubrik berechnet für die betreffenden Temperaturen.

Die vorstehende Zusammenstellung läßt erkennen, daß die experimentell gefundenen Werte der A-Konstante wohl der Größenordnung nach mit den berechneten Werten übereinstimmen, **nicht aber völlig dem theoretischen Wert entsprechen.** In dieser Hinsicht ist also die Prüfung der Theorie von Hertz noch keineswegs als abgeschlossen zu betrachten.

Eine Untersuchung über den Einfluß der Beobachtungsfehler auf die A- (und B-) Konstante ergibt folgendes (Lorenz und Michael). Da die Beobachtungsfehler im gestreckten Teile der Leitfähigkeitskurve unter $1\,^0/_{00}$ bei sorgfältiger Beobachtung bleiben, kann man sich bei dieser Betrachtung auf das gekrümmte Kurvenstück beschränken, um so mehr, als dies für die Absolutwerte der Konstanten bestimmend ist. Man erkennt diesen Einfluß am besten durch Rechnen eines Beispiels. Hierzu ist eine Kurve gewählt, welche der oben (S. 183) berechneten Cl'-Kurve ähnlich ist, indem wir der Einfachheit halber anstatt $A = 15{,}06$ und $B = 0{,}712$, die Werte $A = 15$ und $B = 0{,}75$ setzen. Nunmehr soll angenommen werden, diese Kurve sei falsch beobachtet, die wahren Werte seien

$A = 10$ und $B = 0{,}5$. Um wieviel lägen dann die richtigen Beobachtungen von den falschen Beobachtungswerten entfernt? Die Beobachtungen im gestreckten Teile der Kurve seien richtig gewesen. Dann ist für die beiden Fälle:

für $A = 15$ und $B = 0{,}75$

ω(Cl)	1,2	1,8	2,4	3	9
$v_0 - v$	0,90	1,66	2,46	3,30	11,60

für $A = 10$ und $B = 0{,}5$

ω(Cl)	0,8	1,2	1,6	2	9
$v_0 - v$	1,09	1,75	2,49	3,28	11,62
Diff. $(v_0 - v)$	− 0,19	− 0,09	− 0,03	+ 0,02	− 0,02

Das niedrigste hier angeführte $\omega (= AC)$ entspricht dem Werte von etwa $^1/_{2040}$ n. Hier wäre die Differenz rund 0,2, also etwa 2 bis 3‰ (bei einer Wanderungsgeschwindigkeit von etwa 75). Dieser Wert kommt aber schon nahe an die Versuchsfehler in diesem Gebiet größter Verdünnung heran, wo die Wasserleitfähigkeit bereits einen beträchtlichen Anteil am Leitvermögen mit übernimmt, und außerdem die Verdampfung beim Abwägen und die Adsorption an den Elektroden des Leitfähigkeitsgefäßes ebenfalls schon Störungen verursacht. Daraus ergibt sich, daß die genaue Bestimmung der Konstanten trotz der hervorragenden Übereinstimmungen der Beobachtungen auf der universellen Kurve doch an einer sehr erheblichen Unsicherheit leidet. Die Frage nach dem Absolutwert der A-Konstanten und deren etwaige theoretische Verwertung kann demgemäß noch nicht als entschieden gelten.

Trotzdem bleibt es doch als eine bemerkenswerte Tatsache bestehen, daß die sämtlichen empirisch gefundenen A-Konstanten unterhalb der theoretischen Werte liegen. Hieraus kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die makroskopisch gemessene Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels nicht für die Ionenbewegung gilt.[1])

Wie findet man den Grenzwert des molaren Leitvermögens starker Elektrolyte?

Diese Frage ist im vorstehenden auf rechnerischem Wege beantwortet (siehe S. 174). Ohne Zweifel ist aber dieser Weg recht mühsam. Er läßt sich jedoch durch eine graphische Methode

[1]) Vgl. Rich. Lorenz und W. Michael in der S. 170, Anm. 1 zitierten Arbeit. S. 177.

sehr vereinfachen.[1]) Die Aufgabe, den Grenzwert eines molaren Leitvermögens oder der Ionenbeweglichkeit zu finden, besteht darin, die Beobachtungen dieser Größen bei verschiedenen Konzentrationen so zu transformieren, daß sie auf die universelle Kurve zu liegen kommen. In der universellen Kurve (siehe Fig. 13 u. 14, S. 179 u. 180) bedeutet die Abszisse die Werte von ω, die Ordinate die zugehörigen Werte von $\psi(\omega)$. Dies bedeutet aber gleichzeitig auf der Abszisse die Werte $A[S]^{1/3} = AC = \omega$, auf der Ordinate diejenigen von $B(\lambda_0 - \lambda) = \psi(\omega)$, wobei λ, λ_0 eigentlich nur für Ionenbeweglichkeiten u, u_0 bzw. v, v_0 gilt, versuchsweise aber auch dafür direkt das molare Leitvermögen eines stärkeren Elektrolyten μ, μ_1 gesetzt werden kann (vgl. S. 170). Die Transformationskonstanten sind A und B. Man verfährt nun folgendermaßen. Hat man molare Leitfähigkeiten oder Ionenbeweglichkeiten bei verschiedenen Konzentrationen (Verdünnungen) gemessen, wobei man zunächst, wie gewöhnlich, nach dem Ostwaldschen Schema 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024, 2048 verfahren kann, so zeichnet man sich diese Werte als Funktion der dritten Wurzel aus den Konzentrationen (nicht Verdünnungen)

$$\mu,\ u,\ v\ = f([S]^{1/3}) = f(C)$$

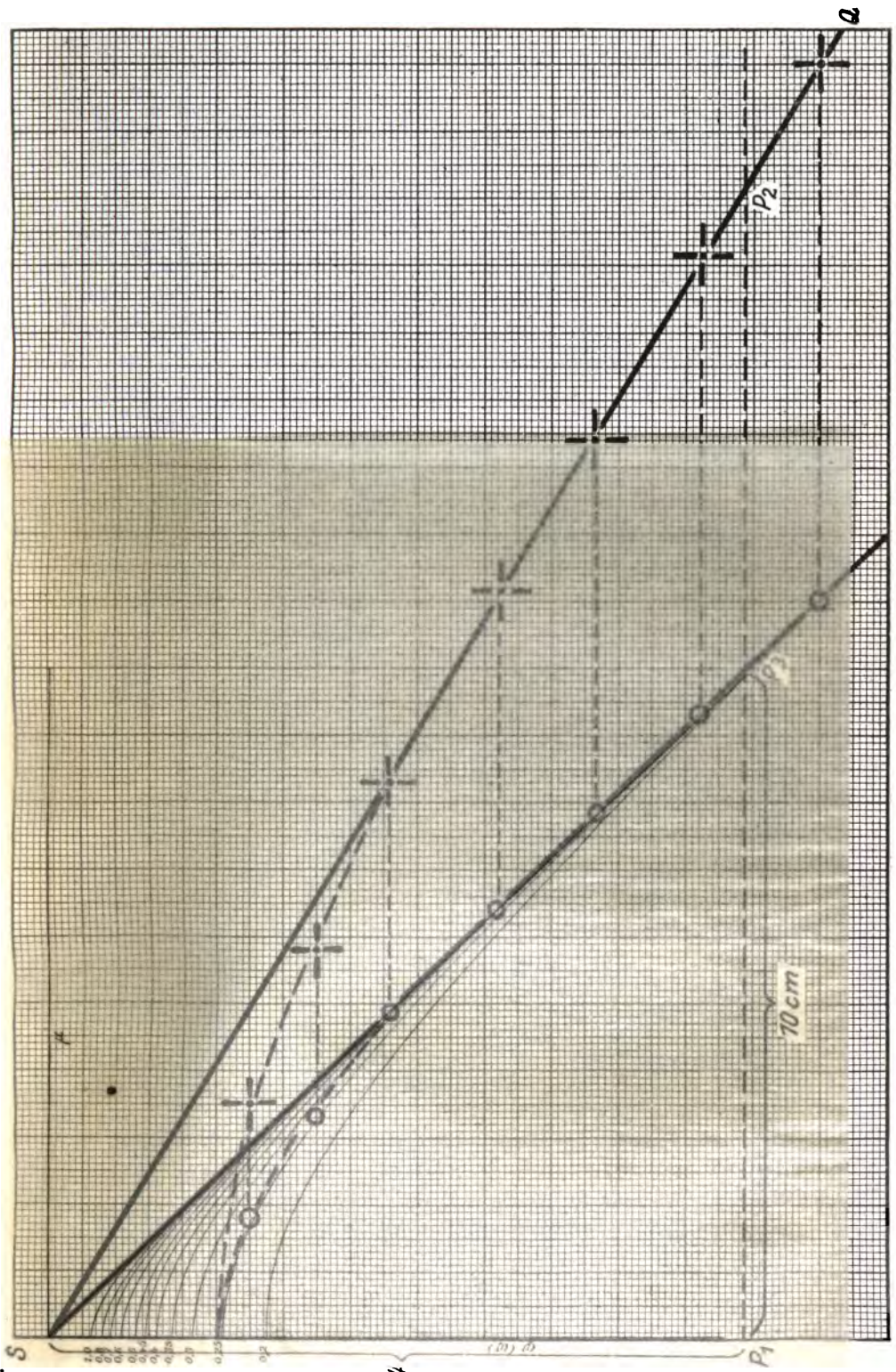
auf ein Koordinatenpapier auf, und zwar in der Weise, daß man als Maßeinheit für die $\mu(u, v)$-Achse (Ordinate) 1 cm, für die $[S]^{1/3} = C$-Achse (Abszisse) 50 cm wählt.

Beispiel: $CH_3 \cdot COONa$ bei 18°.

Beobachtung			Berechnung	Zeichnung	
$[S]$	C	μ	Abszisse	Abszisse in cm	Ordinate in cm
0,1	0,464	62,14	$0{,}464 \times 50 = 23{,}2$		62,14
0,008	0,200	71,85	$0{,}200 \times 50 = 10{,}0$		71,85

Wählt man für die Zeichnung den „Skizzenblock" von Schleicher & Schüll, der die Dimensionen 26 × 20 cm besitzt, so kann die Abszisse vom Ausgangspunkt genommen werden, denn für $[S] = 1/8$ ist $C = 0{,}5$ und die Abszisse also $0{,}5 \times 50 = 25$ cm. Es lassen sich also die Beobachtungen bis zur Verdünnung 8 herab eintragen, was völlig genügend ist. Hingegen wird man die Ordinate mit einer höheren Zahl beginnen müssen. Im obigen Falle beispielsweise mit 60. Der Grenzwert in obigem Beispiel ist 76,56, der

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 118 (1921), 209.



Deckblatt zur Bestimmung des Grenzwertes des molaren Leitvermögens nach der Theorie von P. Hertz.

R. Lorenz: „Bestimmung des Grenzwertes des molaren Leitvermögens.“
(R. Lorenz, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 118.)
Verlag von Leopold Voss in Leipzig.

Bedarf der Zeichnung ist mithin ca. 17 cm, während auf dem Block 20 cm zur Verfügung stehen. Nachdem man auf diese Weise verfahren, wird man eine Kurve erhalten, in der sofort ein geradliniger und ein gekrümmter Teil augenfällig in die Erscheinung tritt (siehe die mit + bezeichneten Punkte auf der beigegebenen Tafel). Sollte der eine von beiden nicht genügend klar sein, so ergänze man die Kurve durch neuerliche Beobachtungen an einigen Zwischenpunkten, wobei man die Konzentration (Verdünnung) dementsprechend auswählt. Insbesondere ist darauf zu achten, daß der Beginn der Krümmung recht klar hervortritt und daß auch das „Ziel" der Krümmung (bei starken Verdünnungen) recht deutlich wird. Dann nehme man ein Lineal, lege es an den geraden Teil der Kurve an, wobei man möglichst dessen oberen Teil beachtet (bei starker Konzentration weichen die Beobachtungen gegen die Gerade ab; vgl. S. 140) und verlängere die Gerade bis zum Schnittpunkt mit der $\lambda(\mu, u, v)$-Achse: Linie QS auf der Tafel. Nunmehr geht man auf der λ-Achse vom Punkte S genau um 10,4 cm nach abwärts und sucht den Punkt P_1 auf. Von diesem zieht man eine Parallele zur Abszisse, welche die Linie QS in dem Punkte P_2 durchschneidet. Jetzt bestimmt man auf der Linie P_1P_2 einen Punkt P_3 dadurch, daß man vom Punkte P_1 genau 10 cm nach rechts geht. Diesen Punkt P_3 verbindet man mittels des Lineals durch eine gerade Linie mit dem Punkte S. Diese so erhaltene Gerade P_3S hat die Eigenschaft, den gleichen Neigungswinkel (im umgekehrten Sinne) zu besitzen, wie der geradlinige Teil auf der universellen ψ-Kurve (siehe S. 167). Die weitere Aufgabe besteht nun darin, die sämtlichen beobachteten, (mit *) bezeichneten Punkte in die Gegend der Geraden P_3S zu transformieren, und zwar nicht nur diejenigen von ihnen, welche auf der Geraden P_2S liegen, sondern auch derjenigen, die der davon abweichenden Krümmung angehören. Diese Transformation wird in der folgenden Weise bewerkstelligt. Man bestimmt, durch Ablesen auf dem Koordinatenpapier die Strecke P_1P_2 und bildet das Verhältnis

$$\frac{P_1P_3}{P_1P_2} = a.$$

Die solcherart berechnete Größe a besitzt die Bedeutung

$$a = \gamma \frac{A}{B}.$$

Außer einer Größe γ enthält sie also bereits die Größen A und B, also die Konstanten der Universalfunktion $\psi(\omega)$. Die Größe γ ist

$$\gamma = \frac{\text{Maßeinheit der Ordinate}}{\text{Maßeinheit der Abszisse}},$$

in unserem Falle also

$$\gamma = \frac{1}{50} = 0{,}02\,.$$

Ist nun in der angegebenen Weise a berechnet, so kann die Transformation beginnen. Man multipliziert für jeden beobachteten Wert des molaren Leitvermögens oder der Ionenbeweglichkeit seine Abszisse (also die Konzentration $C = [S]^{1/3}$) mit a und trägt die Beobachtungen nunmehr an diese Stellen (neue Abszissenwerte) mit den ursprünglichen Ordinaten ein. Hierdurch ist für jeden einzelnen Beobachtungspunkt eine Parallelverschiebung zur Abszisse entstanden. Es ist also die Operation

$$[S]^{1/3}\gamma\frac{A}{B} = C \cdot a$$

durchgeführt. Hat man nun alle beobachteten Punkte in dieser Weise transformiert, so wird sich ergeben, daß wiederum ein großer Teil derselben auf der Geraden P_3S zu liegen kommt, während ein anderer Teil auch hier wieder eine Krümmung bildet. Die transformierten Punkte sind in der Tafel mit ○ bezeichnet. Nunmehr ist alles für die Extrapolation auf λ_0 (μ_0, u_0, v_0) vorbereitet. Um diese selbst auszuführen nimmt man die für die hier verwendeten Maßstäbe auf durchsichtigem Papier gezeichnete Kurvenschar zur Hand, und dreht das Papier so herum, daß die daselbst als ψ-Achse bezeichnete Gerade auf die λ-Achse unserer Zeichnung zu liegen kommt. Weiter sorgt man dafür, daß die auf dem durchsichtigen Papier befindliche, allen Krümmungen der ψ-Kurven gemeinsame Gerade sich mit der P_2S-Linie auf unserer Zeichnung deckt, wodurch die Spitze der Zeichnung auf dem durchsichtigen Papier mit dem Punkte S auf unserer Zeichnung zusammenfällt. Blickt man nun durch das durchsichtige Papier auf die darunter liegende Zeichnung, so erkennt man sofort, daß der auf der Krümmung liegende Teil der transformierten Beobachtungen genau ebenso gekrümmt ist, wie die auf dem durchsichtigen Papier vorgezeichneten Kurven. Entweder liegt der gekrümmte Teil der transformierten Beobachtungen ganz genau unter einer der auf dem durchsichtigen Papier gezeichneten Kurven, oder aber zwischen

zwei solchen. In ersterem Falle verfolgt man die betreffende Kurve auf dem durchsichtigen Papier bis dorthin, wo sie die λ-Achse schneidet, und liest auf der Zeichnung diesen Schnittpunkt sorgfältigst ab. Andernfalls interpoliert man ihn zwischen den beiden auf dem durchsichtigen Papier gezeichneten Kurven, welche die Beobachtungen einschließen. Der auf diese Weise auf dem Koordinatenpapier abgelesene Punkt ist:

$$\lambda_0 = \mu_0 \text{ (bzw. } u_0 \text{ bzw. } v_0).$$

Die Extrapolation ist ausgeführt.

Man versäume jedoch nicht bei dieser Gelegenheit noch folgendes auszuführen. An den Enden der gekrümmten Teile der auf dem durchsichtigen Papier gezeichneten Kurven befindet sich jeweils ein Wert für die Konstante B angeschrieben. Diesen lese man entweder direkt ab, oder man interpoliere ihn zwischen den einschließenden Kurven, an der Stelle, an der man λ_0 angenommen hat. Auf diese Weise ist die Konstante B bestimmt. Nunmehr berechnet man die Konstante A aus der Gleichung

$$A = B\frac{a}{\gamma}.$$

An das Ende des Versuchsprotokolles setzt man dann (entsprechend obigem Beispiel):

$CH_3 \cdot COONa \cdot 18^0$

$$\mu_0 = 16{,}6$$
$$\gamma = 0{,}02$$
$$a = 0{,}71$$
$$B = 0{,}238$$
$$A = 8{,}47.$$

Betreffend die Zeichnung des Deckblattes ist folgendes zu bemerken:

Rechnet man die Ordinaten vom Schnittpunkt S nach abwärts, so ergibt sich für die ψ-Kurvenschar folgende Tabelle (s. S. 190).

Die letzte senkrechte Kolonne, die mit x bezeichnet ist, enthält nicht die Ordinaten, sondern die Abszissen, bei denen die Kurven in die gemeinsame Gerade einmünden.

Die gemeinsame Gerade wurde folgendermaßen angenommen: Als Neigungstangente ist 1,04 angenommen und die Gerade so

Tabelle zum Deckblatt.

S → Abszisse →

B ↓ Ordinate ↓	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5	6	7	8	9	10	12	x
1,0	0,64	0,79	1,14	1,59														2,00
0,8	0,80	0,92	1,24	1,65	2,11													2,50
0,7	0,91	1,03	1,30	1,70	2,14													2,86
0,6	1,07	1,17	1,42	1,77	2,20	2,65												3,33
0,5	1,28	1,36	1,58	1,90	2,28	2,72	3,18											4,00
0,45	1,42	1,49	1,69	2,00	2,36	2,78	3,22	3,69										4,45
0,4	1,60	1,65	1,85	2,13	2,48	2,85	3,30	3,75	4,23									5,00
0,35	1,83	1,89	2,06	2,28	2,60	2,97	3,40	3,83	4,29	4,74								5,72
0,3	2,13		2,32		2,83		3,54		4,40		5,30							6,67
0,25	2,56		2,72		3,16		3,80		4,56		5,44	6,36	7,32					8,00
0,2	3,20		3,30		3,70		4,25		4,95		5,70	6,60	7,50	8,45	9,40			10,00
0,15	4,27		4,33		4,64		5,07		5,67		6,33	7,07	7,94	8,80	9,67	10,60	12,53	13,33

durch die Kurven hindurchgelegt, daß eine jede bei Zurückführung auf die universelle Kurve in $\omega = 2{,}0$ von ihr geschnitten wird (diese Lage scheint im Hinblick auf die durch die Beobachtungsfehler bedingte „Streuung" die beste zu sein). Diese Gerade schneidet die ψ-Achse bei der universellen Kurve bei 0,64 unterhalb $\omega = 0$ (siehe Fig. 15).

Für die universelle ψ-Kurve, also für $B = 1$, finden wir dann die von S aus gerechneten Ordinatenwerte, indem wir zu jedem ψ-Wert 0,64 addieren. Durch Division dieser Abszissen und Ordinaten mit B finden wir die Koordinaten der anderen ψ-Kurven.

Es gehört also jeweils zu einem

$$\frac{w}{B} \quad \text{ein} \quad \frac{\psi(\omega) - 0{,}64}{B}$$

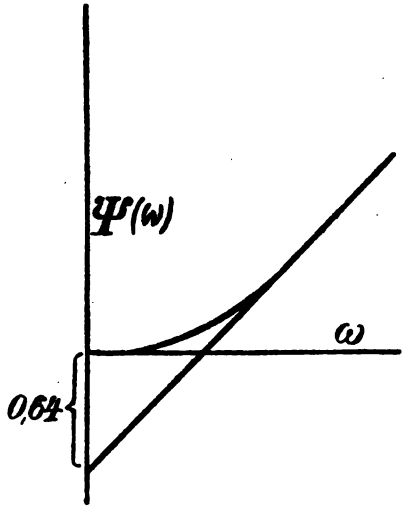


Fig. 15.

Kritik der bisherigen Ergebnisse über die Theorie von P. Hertz.

Die Theorie von P. Hertz ist durch die vorstehend mitgeteilten Untersuchungen ohne Zweifel in sehr weitgehendem Maße bestätigt. Mindestens erweist sie sich als durchaus befähigt, die Beobachtungen des Leitvermögens an verdünnten starken Elektrolyten (vorläufig nur an einwertigen) in sehr befriedigendem Maße darzustellen. Schließlich lieferte sie die Möglichkeit, eine verhältnismäßig einfache graphische Methode zur Extrapolation des Grenzwertes des molaren Leitvermögens auszuarbeiten. Unbefriedigend bleibt die Nichtübereinstimmung des Absolutwertes der „universellen Konstante A" dieser Theorie mit dem aus ihr berechneten Werte, und vor allen Dingen der Befund ihrer nicht völligen Konstanz. Immerhin könnte zu ihren Gunsten noch gesagt werden, daß das Beobachtungsmaterial noch klein ist. Die Herbeischaffung eines größeren Beobachtungsmaterials wäre äußerst erwünscht und lohnend. Insbesondere würde man im Besitz einer großen Zahl von A- und B-Konstanten

äußerst wertvolle theoretische Schlußfolgerungen ziehen können, und zwar ganz unabhängig davon, ob die Theorie sich dabei endgültig bewährt oder ob sie dahinfällt. Dies rührt u. a. von dem Zusammenhang her, den diese Konstante (A) mit der Dielektrizitätskonstante und dem Attraktionsgesetz besitzt. Schlußfolgerungen nach dieser Richtung würden unter allen Umständen wichtig für die Theorie der elektrolytischen Ionen sein. Schon jetzt gibt eine Überschlagsrechnung in dieser Hinsicht das sehr bemerkenswerte Ergebnis, daß die Dielektrizitätskonstante in der Nähe der Ionen kleiner ist, als im Lösungsmittel allein (siehe S. 170). Auf keinen Fall sollten daher die Beobachtungen zu dieser Theorie ad acta gelegt werden.

Theorie von Ghosh.

Auch in dieser Theorie[1]) wird vollständige Dissoziation angenommen, und ferner sollen nicht alle Ionen in der Lösung die gleiche Bewegungsfreiheit besitzen. Zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen bestehen elektrische Anziehungskräfte. Infolgedessen besteht ein charakteristisches Potential A im Innern der Lösung. A ist die Arbeit, die erforderlich ist, um die ein Mol bildenden Ionen vollkommen voneinander zu trennen. Nur solche Ionen vermögen sich frei zu bewegen, die eine genügend große kinetische Energie besitzen, um dieses Kraftfeld zu überwinden. Der Bruchteil der Gesamtzahl von Ionen, der diese Arbeit zu leisten und durch einen beliebigen Querschnitt der Lösung hindurchzugehen imstande ist, wird durch den Ausdruck

$$e^{-\frac{A}{n \cdot RT}}$$

gegeben, worin n die Anzahl der Mole ist. Da A zugleich das Virial der interionischen Kräfte ist und nach Clausius

$$PV = \frac{2}{3} \text{ kinetische Energie} = \frac{1}{3} \text{ Virial}$$

---

[1]) Inendra Chandra Ghosh, Journ. Chem. Soc. London 113 (1918), 449, 627, 707, 790. Zeitschr. physik. Chem. 98 (1921), 211; vgl. auch Niels Bjerrum. Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 109 (1920), 275. Nernst, Theoret. Chem. 8./10. Aufl. Stuttgart 1921. S. 612. Die englischen Originale der Arbeiten von Ghosh sind mir noch nicht zugänglich gewesen, ich berichte daher im wesentlichen nach der deutschen Arbeit. Lz.

zu setzen ist, so folgt also, anstatt des osmotischen Druckes

$$p\,v = n\,.\,R\,T$$

der neue Ausdruck

$$p\,v = n\,R\,T - \frac{A}{3}\,.$$

Für diejenige Größe a, welche in der klassischen Theorie die Rolle des Dissoziationsgrades spielt, wird gemäß obigen Definitionen

$$a = \frac{\mu}{\mu_0} = e^{-\frac{A}{n\,R\,T}},$$

woraus folgt

$$A = -\,n\,R\,T \ln a = n\,R\,T \ln \frac{\mu_0}{\mu}\,.$$

Ghosh nimmt nun an, daß immer je zwei elektrisch entgegengesetzt geladene Ionen ein „Dublett" bilden, das bei der Verdünnung unter Aufwand von elektrischer Arbeit auseinander gezogen werden muß. Ghosh berechnet diese Arbeit unter der Annahme einer (im Mittel) symmetrischen Verteilung der Ionen in der Lösung, wie in den Raumgittern (z. B. nach dem Kochsalzgitter) zu

$$A = \frac{N_0\,e\,\sqrt[3]{2\,N_0}}{D\,\sqrt[3]{v}}\,.$$

Hierin ist N_0 die Dalton-Avogadrosche Zahl, e die Elementarladung des Ions, D die Dielektrizitätskonstante, und v das Volum der Lösung. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Arbeit, welche erforderlich ist, um die ein Ionenpaar bildenden Ionen voneinander in unendliche Entfernung zu bringen $e^2/D\,r$ ist, wenn r der wirksame Abstand ist. Diese Voraussetzung ist ohne Zweifel der schwächste Teil der Theorie.

Mithin ist

$$\frac{N_0\,e^2\sqrt[3]{2\,N_0}}{D\,\sqrt[3]{v}} = -\,n\,R\,T \ln a = n\,R\,T \ln \frac{\mu_0}{\mu}\,.$$

Diese Gleichung kann auf die Form gebracht werden

$$\frac{K}{\sqrt[3]{v}} = \ln \frac{\mu_0}{\mu} = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu_0} = 1 - \frac{\mu}{\mu_0}$$

und weiter also

$$\mu = \mu_0\,(1 - K\,[S]^{1/3}) = \mu_0 - b\,[S]^{1/3}\,.$$

Dies aber ist das Extrapolationsgesetz von Kohlrausch, das wir ja in der Tat (für mittlere Verdünnungen) als gültig gefunden haben (vgl. S. 138).

Um der Extrapolation zu entgehen, bringt Ghosh für einwertige Elektrolyte seine Gleichungen auf die Form

$$\frac{N_0 e^2 \sqrt[3]{2 N_0}}{2 R T \cdot D} \left\{ \frac{1}{\sqrt[3]{v_1}} - \frac{1}{\sqrt[3]{v_2}} \right\} = \ln \frac{\mu_2}{\mu_1},$$

woraus man unter Annahme eines einzigen Wertes für μ alle übrigen berechnen kann. Die solcherart aus den Beobachtungen bei $v = 100$ berechneten Tabellen für KCl, NaCl, LiCl, CsCl, NH_4Cl, KBr, KJ, $NaNO_3$, CH_3COOK für die Verdünnungen 10, 20, 1000 und 5000 stimmen in der Tat in befriedigender Weise überein. Noch etwas besser kann die Übereinstimmung gemacht werden, wenn bei den Verdünnungen 10 und 20 eine Korrektur betreffend die Viskositätsänderung in der Gestalt, daß man anstatt μ/μ_0 den Wert $(\mu/\mu_0)\eta$ annimmt.

Für zweiwertige Elektrolyte (z. B. $BaCl_2$) ergibt sich

$$\frac{6 N_0 e \sqrt[3]{2 N_0}}{D \sqrt[3]{3} \sqrt[3]{v}} = 3 R T \ln \frac{\mu_0}{\mu}$$

und auch hier stimmen die aus einer Beobachtung berechneten Werte für $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$ in überraschender Weise mit den Beobachtungen bei anderen Verdünnungen.

Ferner ergibt sich aus dieser Theorie der Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf sein Dissoziationsvermögen, wie dies Nernst schon angenommen hatte, und ebenso lassen sich die Untersuchungen Waldens über das Leitvermögen in nichtwässerigen Lösungsmitteln mittels ihrer Hilfe berechnen. Auf die übrigen Folgerungen dieser Theorie, wie den Einfluß von Salzen auf die Löslichkeit von anderen Salzen, Lichtabsorption durch Salzlösungen, elektrisches Leitvermögen von Säuren und Basen, osmotischer Druck von Salzlösungen u. a. soll hier nur hingewiesen werden.

Kritische Bemerkungen zur Theorie von Ghosh.

Angesichts der in der Tat überraschenden Leistungen dieser Theorie, welche mit Recht Nernst veranlaßt, für sie einzutreten, dürfte es willkommen sein, einige Bemerkungen zu machen.

Da die Theorie für das Leitvermögen auf die $[S]^{1/2}$-Formel von Kohlrausch führt, so kann sie in dieser Hinsicht nicht mehr leisten als diese. Was diese Formel leistet und wo ihre Grenzen sind, wurde in diesem Werke in den ihr gewidmeten Abschnitten (siehe S. 133) an dem gesamten zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterial einwertiger Elektrolyte ausführlich gezeigt. Zur Extrapolation auf die Grenzwerte kann die Theorie von Ghosh vorläufig nicht unbedenklich angewendet werden. Hierzu bedürfte es des Nachweises, daß die Theorie in aller Strenge für die verdünnten Lösungen gilt und, wenn dieser Nachweis erbracht wäre, warum die Leitfähigkeitswerte von der geraden Linie abweichen, wie sie dies tun. Ferner ist doch schon gezeigt, daß die $[S]^{1/2}$-Formel von Kohlrausch auch innerhalb des Intervalles ihrer Gültigkeit nur ein Annäherungsgesetz darstellte, oder besser gesagt, daß ihr Gültigkeitsintervall relativ klein ist. Hingegen hat die Theorie von Ghosh hier das unbestreitbare Verdienst, daß sie zwischen den verschiedenen möglichen Formeln der Darstellung des Beobachtungsmaterials, welche oben S. 108 in den allgemeinen Ausdruck

$$\mu_0 - \mu = A[S]^n$$

zusammengefaßt wurden, eine rationell begründete Entscheidung zugunsten der Potenz $n = 1/3$ liefert. Die gleiche Entscheidung erhielten wir schon aus der Theorie von Hertz, die in diesem Intervall, wie gezeigt (S. 166), ebenfalls zu dieser Kohlrausch-Formel mit der Potenz $1/3$ führt. Hingegen gibt uns die Formel von Hertz die Verhältnisse in verdünnten Lösungen zusammen mit denen die dem $[S]^{1/2}$-Gesetz (angenähert) gehorchen, in äußerst vollkommener Weise wieder. Betrachtet man die Theorie von Ghosh vom Standpunkte dieser Seite des Problems, so kann man sagen, ihr Wesen besteht darin, daß in der Formel von Kohlrausch

$$\mu_0 - \mu = b[S]^{1/2}$$

die Konstante b nunmehr auf rationellem Wege abgeleitet ist und berechnet werden kann. Natürlich ist die Formel des Leitvermögens nicht der einzige Ausdruck dieser Theorie, sie eröffnet uns äußerst interessante Ausblicke in die Zusammenhänge aller Erscheinungen, also des osmotischen Druckes u. a. mit dem Leitvermögen. Dies tut sie in solchem Umfange, wie dies noch bei keiner der bisherigen Theorien der Fall war, die immer nur ein

oder die andere Größe aus dem Gesamtgebiete der elektrolytischen Dissoziation herausgegriffen hatten. (Milner für den osmotischen Druck, P. Hertz für das Leitvermögen.) Diese Zusammenhänge gibt die Theorie von Ghosh mit solch spielender Leichtigkeit und jedenfalls ziemlich weitgehender erster Annäherung, daß man sie von diesem Standpunkte aus ohne Zweifel bewundern muß.

Zum Schlusse dieser Ausführungen sei einer Arbeit von Fredenhagen[1]) gedacht, die sich zwar nicht auf die Theorie von Ghosh bezieht, in der jedoch ebenfalls eine Theorie der elektrolytischen Dissoziation entworfen wird. Ihr Ausgangspunkt bildet die Elektronik der Molekel und die Frage, wann eine Molekel thermisch und wann sie elektrolytisch dissoziiert. Auf diese Weise gelingt es Fredenhagen, die Beziehungen zwischen dem thermischen und elektrolytischen Gleichgewicht abzuleiten, und zwar sowohl in der flüssigen Phase, wie in der Gasphase. Diese Theorie schlägt die verbindende Brücke auch zwischen den Erscheinungen des Leitvermögens und denen des elektrolytischen Lösungsdruckes.

---

[1]) K. Fredenhagen, Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes und die Berechnung der elektrolytischen Lösungskonstanten, sowie damit zusammenhängender Größen aus chemischen Verwandtschaften. Zeitschr. physik. Chem. 98 (1921), 38.

Fünftes Buch.

Die hydrodynamische Beweglichkeit.

Die Formel von Stokes.

Bereits in der Einleitung zu dieser Schrift (S. 1) ist hervorgehoben worden, daß unter hydrodynamischer Beweglichkeit eine solche eines in einer Flüssigkeit schwebenden Teilchens verstanden werden soll, welche genau oder nahezu genau der Formel von Stokes (S. 11 u. 197) gehorcht. Bei der Anwendung dieser Formel auf Ionen, welche im Potentialgefälle wandern, oder auf wandernde Molekeln im Diffusionsgefälle stößt man auf die Frage, welche Voraussetzungen bei der Ableitung dieser Formel gemacht sind. Diese Formel bezieht sich ja zunächst auf Kugeln von endlichen großen Dimensionen, die in einem völlig homogen gedachten Medium wandern. Die Anwendung, welche diese Formel durch Einstein für das Gebiet der ultramikroskopischen Teilchen der Suspensionen und Kolloide gefunden hat, lehrte, daß sie für diese Größenordnungen von Teilchen noch durchaus brauchbar ist. Aber auch die in diesem Buche behandelten Anwendungen auf die Bewegung von Ionen lehrt ebenfalls ihre Brauchbarkeit für noch kleinere Teilchen, wenigstens für die Mehrzahl der großen organischen Ionen (vgl. S. 74 u. fgde.). Die Voraussetzungen, die dem Stokesschen Gesetze zugrunde liegen, sind, wie schon erwähnt (S. 1), eingehend von Weyssenhoff studiert worden. Sie sind die folgenden:

1. Es muß eine inkompressible, zähe Flüssigkeit im Sinne der Hydrodynamik vorhanden sein.

Diese Voraussetzung ist bei der Bewegung von Kugeln in Flüssigkeiten leicht erfüllt. Wie kommt es aber, daß das Stokessche Gesetz so vielfach auch für die Bewegung von Teilchen in Gasen anwendbar ist, da ja Gase sicher leicht kompressibel sind?

Die Antwort ist sehr einfach. Gegenüber den sehr langsamen Bewegungen, für welche allein die Formel von Stokes Gültigkeit besitzt, sind auch Gase als „inkompressible" Flüssigkeiten anzusehen. Die Geschwindigkeit des Teilchens muß nur klein sein gegen die Schallgeschwindigkeit. Diesbezügliche Betrachtungen sind bereits von Smoluchowski angestellt worden, der in dieser Hinsicht nicht nur den Einfluß der Kompressibilität, sondern auch von Temperaturunterschieden, der Wärmeleitung u. a. untersuchte. Er kommt zu dem Ergebnis, daß alle diese Faktoren bei „langsamer" Bewegung zu keinen meßbaren Störungen Anlaß geben können.

2. Die Bewegung muß langsam sein. Dies geht bereits aus dem eben Ausgeführten hervor. Dann aber folgt diese Bedingung daraus, daß die Trägheitsglieder der hydrodynamischen Grundgleichungen verschwinden müssen. Die Erscheinungen, welche bei der Bewegung einer Kugel in einer Flüssigkeit auftreten, werden mit zunehmender Geschwindigkeit der Kugel immer verwickelter. Es wird „eine regellose wirbelnde Bewegung in einer Flüssigkeitsschicht nahe bei dem Körper erzeugt und außerdem eine sich ausbreitende Schleppe von Wirbeln zurückgelassen, während die Bewegung in einiger Entfernung von der Kugel seitlich verhältnismäßig sanft und gleichförmig vor sich geht".[2]) Lord Rayleigh[3]) hat die Bedingungen der „Langsamkeit" durch folgenden Ausdruck wiedergegeben:

$$R = \frac{\varrho \cdot s \cdot v}{\eta} \ll 1 .$$

Hierin ist R die sogenannte Reynoldsche Zahl, die auch für den Eintritt der turbulenten Bewegung maßgebend ist, ϱ der Radius des Teilchens, s seine Dichte, v seine Geschwindigkeit, η die innere Reibung. Mehr kann leider die Theorie bisher nicht aussagen, doch ist zu bemerken, daß diese Forderung mit wachsendem Radius der Kugel immer weniger erfüllt ist. Man hat daher bei den Versuchen diese Frage auf experimentellem Wege zu ent-

---

[1]) M. von Smoluchowski, Anz. Akademie Krakau. 1904. S. 143.

[2]) H. Lamb, Lehrb. d. Hydrodynamik (deutsch von J. Friedel). S. 736. Diese Erkenntnisse sind wichtig für die Fragen der Hydratationstheorie (siehe S. 234). Lz.

[3]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 36 (1893), 365; vgl. auch H. A. Lorentz, Abh. über theoret. Physik I. S. 41.

scheiden, einen „kritischen" Radius ϱ_k eingeführt, für welchen der Ausdruck

$$\frac{\varrho \cdot s \cdot v}{\eta} = 1$$

wird. Dann wird obige Forderung zu

$$R = \frac{\varrho^3}{\varrho_k^3}.$$

Bei seinen Untersuchungen über fallende Metallkugeln in verschiedenen Ölen fand Arnold[1]) das Stokessche Gesetz für

$$\varrho < 0{,}6\, \varrho_k$$

vollkommen bestätigt. Bei größeren Radien ergaben sich Abweichungen.

Zur Orientierung berechnet Weyssenhoff folgende Beispiele: Für Kugeln vom spez. Gewichte 2 in Wasser wird ϱ_k etwa gleich 0,011 cm; für Kugeln vom spez. Gewicht 1 in Luft 0,0048 cm. „Wir werden so auf die bekannte Tatsache geführt, daß wir kein Recht haben, die Stokessche Formel auf gewöhnliche Regentropfen anzuwenden, wohl aber auf genügend kleine Nebeltröpfchen, wie sie bei den Experimenten zur Bestimmung der elektrischen Elementarladung von J. J. Thomson und H. A. Wilson gebraucht wurden."

Auch bei den Messungen von Zeleny und Mc. Keehan[2]) an fallenden Wachskügelchen in Luft kam die Trägheitskorrektur noch gar nicht zum Ausdruck.

3. Es wird Unbegrenztheit der Flüssigkeit gefordert. Dies steht mit dem vorigen Punkte im Zusammenhang. Die Sachlage hierbei ist folgende: Die Trägheitsglieder beziehen sich auf eine Eigenschaft der Bewegung der Kugel, welche erst in großer Entfernung von ihr ausschlaggebend wird, dort aber selbst bei ganz kleinen Werten der Geschwindigkeit wirksam sein muß (Osennsche Korrektur). Jedoch zeigt die Theorie, daß für genügend kleine Geschwindigkeiten die Formel von Stokes den Strömungsverlauf richtig wiedergibt, unbeschadet der Tatsache, daß die Theorie auf Annahmen beruht, die für sehr große Entfernungen von der Kugel sicher nicht erfüllt sind. Hiermit stehen die von Lorentz[3]) aus-

[1]) H. D. Arnold, Phil. Mag. 22 (1911), 755.

[2]) J. Zeleny und L. W. Mc Keehan, Physik. Zeitschr. 11 (1911), 78.

[3]) In der S. 1, Anm. 5, zitierten Arbeit; vgl. auch die Untersuchungen von R. Ladenburg, Ann. d. Phys. 23 (1907), 447.

geführten Berechnungen über den Einfluß fester Wände auf die Stokessche Bewegung im Zusammenhang. Für Kugeln, welche in einem Zylinder fallen und deren Durchmesser $^1/_{10}$ des Zylinderdurchmessers übersteigt, fand Arnold bereits Abweichungen der Bewegung der Kugel vom Stokesschen Gesetze. Es treten an den Wänden Reflexionserscheinungen der Strömung ein, welche auf die Bewegung der Kugel zurückwirken. Leider hat sich gezeigt, daß es bisher nicht möglich war diese Frage theoretisch einwandfrei zu bewältigen, selbst nicht für den Fall der Bewegung eines Teilchens zwischen zwei parallelen Ebenen (z. B. Objektträger und Deckgläschen). Westgren[1]) hat für diesen Fall eine empirische Korrektur angegeben, die jedoch ebenfalls noch nicht sehr sichergestellt ist. Smoluchowski[2]) hat derartige Betrachtungen dazu verwendet, um den Einfluß zu berechnen, den zwei und mehr in der Flüssigkeit sich bewegende Teilchen aufeinander auszuüben imstande sind. (Bewegung einer Wolke von Teilchen.) Das Ergebnis aller dieser Untersuchungen ist, daß auch hier ungefähr dieselben Bedingungen, wie die unter 2 angeführten, für die Gültigkeit der Formel von Stokes maßgebend sind.

4. Es muß ein stationärer Bewegungszustand herrschen. Eine stationäre Bewegung ist eine solche, bei der die Bewegung nach Größe und Richtung an einem bestimmten Orte des Raumes und ebenso an allen anderen immer wieder in derselben Weise vor sich geht, also mit der Zeit unveränderlich ist. Sie hat mit der Ruhe das gemeinsame, daß in ihr die Zeit explizite keinen Einfluß hat. Natürlich hängt diese Forderung auf das engste mit den Berechnungen zusammen, welche sich ergeben, wenn man umgekehrt eine ungleichförmige Bewegung der Kugel in der Flüssigkeit voraussetzt. Bei Annahme von Schwingungen der Kugel, während ihrer fortschreitenden Bewegung ergibt sich der Widerstand der letzteren Bewegung als Grenzfall für unendlich langsame Schwingungen. Wenn die Kugel in einer zähen inkompressiblen Flüssigkeit kleine Pendelschwingungen von der Frequenz n (Periode $2\pi/n$) auf einer geraden Linie ausführt, so ist der Widerstand (was bereits Stokes gefunden hat)

$$6\pi\varrho\eta v + m\left\{\frac{9n}{4\varrho q}v + \frac{1}{2} + \frac{q}{4\varrho q}\frac{dv}{dt}\right\}.$$

[1]) A. Westgren, Ann. d. Phys. 52 (1917), 308.

[2]) M. von Smoluchowski, Anz. Akad. Krakau 1911. S. 28. Cambridge, Internat. Math. Kongreß 1912.

Hierin ist m die Masse der verdrängten Flüssigkeit ($^4/_3 \pi \varrho^3 s$) und

$$q = \sqrt{\frac{v s}{2 \eta}}$$

s = Dichte.

5. Der sich bewegende Körper muß Kugelgestalt besitzen.

6. Die Gleitung zwischen Flüssigkeit und Kugel soll verschwinden.

Diese beiden letzteren Forderungen stehen beide mit der Frage der Gleitung im Zusammenhang. Unter der inneren Reibung versteht man die Reibung, welche ein bewegter Teil gegen ruhende Teile ein und desselben Mediums erleidet. Im Gegensatz hierzu ist „äußere" Reibung, jene, welche ein fremder, sich bewegender Körper gegen die ruhenden Teile eines anderen Mediums erfährt. Unter Gleitung versteht man nach Helmholtz das Verhältnis der inneren zur äußeren Reibung und es ist demgemäß der Gleitungskoeffizient:

$$\gamma = \frac{\eta}{\beta}$$

worin η der Koeffizient der inneren, β derjenige der äußeren Reibung ist. Die Formel von Stokes kann leicht durch Berücksichtigung der Gleitung ergänzt werden, sie lautet dann:

$$W = 6 \pi \eta \varrho \frac{2\gamma + \varrho}{3\gamma + \varrho}.$$

Zwischen den Grenzen „volle Gleitung" und „keine Gleitung" tritt also eine Abnahme von 3 : 2 ein. Es haben aber die Experimente über das Fallen von Kugeln durch Flüssigkeiten, ebenso diejenigen über das Aufsteigen von Gasbläschen in Flüssigkeiten übereinstimmend ergeben, daß die Gleitungsglieder vernachlässigt werden können. Die Kugeln bewegen sich (innerhalb der sonstigen, für die Gültigkeit der Formel von Stokes angegebenen Bedingungen) immer so, als ob keine Gleitung vorhanden wäre, ihrem wirklichen Radius entsprechend.

Für die Bewegung nicht kugelförmiger Teilchen (Rotationsellipsoide u. a.) werden besondere Formeln erhalten.[1])

[1]) Vgl. hierüber F. Auerbach in Winkelmanns Handb. d. Physik. 2. Aufl. Bd. I. 2. S. 1011 u. ff. Leipzig 1908. R. Gans, Sitzungsber. d. Münchener Akad. 1911. S. 191; sowie zahlreiche von diesem Forscher ausgeführte neuere Untersuchungen über die Bestimmung der Form sich bewegender kleiner Teilchen aus optischen Erscheinungen.

7. Die Kugel soll ein fester Körper sein. Wie schon erwähnt, verhalten sich jedoch Luftbläschen in Flüssigkeiten erfahrungsgemäß wie feste Körper. Die gleiche Frage für flüssige Tropfen liegt, wie es scheint, etwas schwieriger. Jedoch fand Nordlund[1]) bei Versuchen an Quecksilberkügelchen in Glycerin keine merklichen Abweichungen vom Stokesschen Gesetz, während Roux[2]), der mit viel größeren Hg-Kugeln (600 bis 900 μ) arbeitete, in Olivenöl solche erhielt. Die Abweichungen wachsen mit dem Radius der Teilchen. Boussinesq[3]) hat eine Theorie berechnet, in der die Oberflächenspannungen (Oberflächenviskositäten) mit berücksichtigt werden.

Sowohl theoretisch wie experimentell spricht alles dafür, daß sich genügend kleine flüssige Teilchen inbezug auf ihre Beweglichkeit von festen Teilchen nicht unterscheiden lassen. Man kann also annehmen, daß die Oberflächenkräfte es sind, welche bewirken, daß diese Tröpfchen „fest" werden.

Eine interessante Tatsache konnte bei seinen Versuchen Arnold beobachten, die als „Erosion" größerer flüssiger Teilchen beschrieben wird. Während deren Wanderung trat eine stetige Abnahme des Teilchenradius ein. Bei größeren Tropfen von Alkohol in Olivenöl konnte das Loslösen der Außenschicht direkt beobachtet werden. Die losgelösten Teile zogen sich danach zu einer größeren Anzahl von sehr feinen Teilchen zusammen. Arnold hat gezeigt, daß man aus der Annahme, daß während der Bewegung der Kugel eine Schicht von der Dicke der Wirkungssphäre der molekularen Attraktion von der Kugel abgeschält wird, zu einer sehr plausiblen Größe der Wirkungssphäre gelangt. Eine ähnliche Erscheinung liegt wohl bei der Bildung der Lorenzschen Metallnebel bei geschmolzenen Metallen in Salzschmelzen vor. Die Erscheinung ist deshalb von Wichtigkeit, weil sie das unter 2. hier angeführte Verhalten der Flüssigkeit in der Nähe der wandernden Kugel zu bestätigen scheint, daß nämlich gerade in allernächster Nähe derselben eine regellose wirbelnde und heftige Bewegung der Flüssigkeit erzeugt wird. Die in der Elektrochemie vielfach gemachte Annahme, daß umgekehrt eine ruhende Hülle des Lösungsmittels um die Kugel herum sich ausbilden könne, wird hierdurch ganz

[1]) J. Nordlund, Ak. för Mat. Astr. och Fysik 9 (1913), Nr. 13.

[2]) J. Roux, Ann. d. Chim. et Phys. 29 (1913), 69.

[3]) J. Boussinesq, Ann. de Chim. et de Phys. 29 (1913), 349, 357, 364; vgl. auch Beibl. d. Phys. 37 (1913), 1357.

außerordentlich erschwert. Es fällt also gerade durch die Kenntnis des Wesens der Formel von Stokes ein schwerwiegender Einwand auf die sog. Hydratationstheorien.

Überblickt man die hier (im wesentlichen nach Weyssenhoff) angeführten Forderungen, die zur Erfüllung des Stokesschen Wanderungsgesetzes notwendig sind, so sind diese im ganzen und großen doch in der Tat so beschaffen, daß sie für ganz außerordentlich kleine Teilchen (ultramikroskopische und Ionen oder diffundierende Molekeln) in sehr weitgehendem Maße erfüllt sind. Es ist daher gar nicht zu verwundern, daß sich dieses Gesetz bei diesen Wanderungen immer wieder bestätigt hat. Im Gegenteil, es scheint, daß die Verhältnisse gerade für solche Teilchen ganz ungemein viel einfacher liegen, als bei größeren Kugeln. Einzig und allein die molekulare Struktur, also die molekulare Diskontinuität des Lösungsmittels, bietet zunächst die wesentlichen gedanklichen Schwierigkeiten bei dem Versuch der Übertragung dieser Formel auf molekulare Gebilde. Aber hierbei muß man meiner Ansicht nach doch bedenken, daß das molekulare Feld einer Flüssigkeit gar nicht in dem gewöhnlichen Sinne als ein Diskontinuum angesehen werden kann. Eine Flüssigkeit ist doch nicht ein regellos zusammengewürfelter und ebenso leicht wieder auseinanderfallender Sandhaufen. Vielmehr sind alle Molekeln durch elastische Kräfte miteinander verknüpft. Es wird zwischen den Molekeln einer Flüssigkeit keinen Punkt im Raume geben, an dem nicht irgendwelche Kräfte wirksam sind (elastische, Kapillaritätskräfte, Kohäsionskräfte u. a. m.) und somit kann man sich von diesem Standpunkt aus doch sehr wohl denken, daß eine wandernde Kugel von der Größenordnung einer Molekel innerhalb der Molekeln eines Lösungsmittels dennoch in einem „Kontinuum" sich bewegt, nämlich in einem Kräftekontinuum. Was einzig und allein am auffälligsten in der Formel von Stokes nicht enthalten ist, sind Kräfte, welche von dem wandernden Teilchen selbst ausgehen, vor allen Dingen also die elektrischen Kräfte eventueller elektrischer Ladungen. Die Formel von Stokes beschreibt daher ausschließlich die „hydrodynamische" Wanderung (Lorenz) von Teilchen, während geladene Teilchen, insbesondere wenn auch im Lösungsmittel selbst elektrische Kräfte vorhanden sind (Dipole usw.), eine besondere Art der Wanderung, die elektrodynamische (Lorenz und Born) ausführen müssen, für welche Born die Theorie entwickelt hat, und die weiter unten besprochen wird (S. 221).

Diffusion.

Obgleich die älteren Chemiker gelegentlich die Diffusion erwähnten, war es doch erst Graham[1]), der 1850 diesen Vorgang systematisch untersuchte. Seine Beobachtungen beziehen sich auf wässerige Lösungen. Zahlreiche Untersuchungen in wässerigen Lösungen und anderen Flüssigkeiten sind im Laufe der Zeit ausgeführt worden.[2]) Diffusionen von Metallen bei höheren Temperaturen in flüssigem und festem Zustande sind von Roberts-Austen, St. Meyer, Guthrie, Humphrey, Wogau u. a. untersucht worden.[3]) Auf dem Gebiete der geschmolzenen Salze hat sich R. Lorenz mit seinen Schülern[4]) mit Diffusionsversuchen beschäftigt.

Fick[5]) und Stefan[6]) haben die mathematische Theorie der Diffusion entwickelt, während Nernst[7]) sie in Beziehung zum osmotischen Druck und den elektromotorischen Kräften setzte, bis zuletzt Einstein[8]) sie molekularkinetisch begründete und in Verbindung mit der Stokesschen Bewegungsformel brachte.

Das Ficksche Diffusionsgesetz sagt aus, daß die Salzmenge dS, welche durch den Querschnitt q in der Zeit dt diffundiert, durch die Gleichung gegeben, ist:

$$dS = -D \cdot q \frac{du}{dx} \cdot dt.$$

---

[1]) Thomas Graham, Lieb. Ann. d. Chem. 77 (1851), 56; 80 (1851), 197; 21 (1862), 1; Phil. Trans. 140 I (1850), 805; 141 II (1851), 483; 151 (1861), 183.

[2]) Ausführliche Literaturangaben vgl. Winkelmanns Handbuch der Physik. 2. Aufl. I. Bd. 2. Hälfte. Leipzig 1908, in dem ausgezeichneten Abschnitt über Diffusion von K. Waitz.

[3]) Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. 49 (1896), 281; 67 (1900), 101; Phil. Trans. 187 (1896), 383; Meyer, Wied. Ann. d. Phys. 61 (1897), 225; 64 (1898), 152; Guthrie, Phil. Mag. 16 (1883), 321; Humphrey, Trans. Chem. Soc. 69 (1896), 243; Max von Wogau, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1907.

[4]) L. H. Harrison, Inaug.-Dissert. (München). Freiburg i. B. (Speyer u. Kaerner) 1911. A. Höchberg, Inaug.-Dissert. Frankfurt a. M. 1915. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind hier auf S. 207 zusammengefaßt.

[5]) Fick, Pogg. Ann. d. Phys. 94 (1855), 59.

[6]) Stefan, Wiener Akad. Ber. 78 (1878), 957; 79 (1879), 167.

[7]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2 (1888), 613.

[8]) A. Einstein, siehe dieses Buch S. 2.

Hierin bedeutet $\frac{du}{dx}$ den Konzentrationsabfall in der Richtung der x-Achse des zylinderförmigen Troges, in welchem die Diffusion in dieser Richtung fortschreitet, q ist der Querschnitt des Troges D der Diffusionskoeffizient. Stefan berechnete die Formeln für den Fall von Säulen von endlicher Länge, wobei er gewisse Prinzipien der Reflexion und Superposition einführte, welche der Diffusionswelle in Gemeinschaft mit anderen Wellenbewegungen zukommen. Solcherart ergab sich die Methode der Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus den Analysenwerten der Konzentration der einzelnen in den verschiedenen Höhen eines Diffusionszylinders befindlichen Schichten. Der theoretische Salzgehalt in aufeinanderfolgenden Schichten je von der Höhe h ergibt sich zu

$$a = \frac{h}{2\sqrt{Dt}},$$

worin D die Diffusionskonstante und t die Versuchsdauer bedeutet. Die Funktionswerte von a sind in den Stefanschen Tafeln dargestellt, welche der Reihe nach für

$$a = 0{,}10;\ 0{,}11;\ 0{,}12\ \ldots\ 0{,}60$$

berechnet sind.

Sie beziehen sich auf den Fall, daß die gesamte diffundierende Salzmenge = 10000 gesetzt ist. Die Stefanschen Tafeln beziehen sich auf den Fall, daß die Diffusionssäule in 16 Schichten geteilt wurde. Ist der Gehalt jeder einzelnen Schicht an diffundiertem Stoffe bekannt, so kann man aus den Tafeln für jede Schicht den zugehörigen Wert für a entnehmen und hieraus und aus h und t den Diffusionskoeffizienten D berechnen.[1])

Es sollen nun im folgenden einzelne experimentelle Ergebnisse besprochen werden.

Über Diffusion in wässerigen Lösungen sind zahlreiche Untersuchungen vorhanden, deren Ergebnisse wiederholt zusammengestellt worden sind.[2])

---

[1]) Einige weitere auf die Stefansche Methode begründete Berechnungsarten finden sich in der oben S. 204, Anm. 4 erwähnten Arbeit von Harrison angegeben. Auf eine Korrektur der Diffusionswerte durch die Verschiedenheit der inneren Reibungen der verschiedenen Schichten machen Euler und Hedelius [Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 113 (1920), 59] aufmerksam.

[2]) Vgl. insbesondere Landolt-Börnstein, Physikochemische Tabellen.

Diffusionskoeffizienten von Metallen in Hg wurden von Wogau bestimmt. Seine Ergebnisse sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Lorenz ermittelte in Gemeinschaft mit Harrison und Höchberg die Diffusionskoeffizienten einer Anzahl von Salzen im Schmelzfluß von Elektrolyten mit gleichen Anionen. Diese Untersuchungen sind in Tabelle S. 207 zusammengestellt.

Diffusionskoeffizienten von Metallen in Quecksilber.
(Nach M. von Wogau.)

	$t^0 c$	$D \frac{cm^2}{Tag}$	$D\,10^6 \frac{cm^2}{sec}$
Li	8,2	0,66	7,63[1])
Na	9,6	0,64	7,41
K	10,5	0,53	6,02
Rb	7,3	0,46	5,32
Cs	7,3	0,45	5,21
Ca	10,2	0,54	6,45
Sr	9,4	0,47	5,44
Ba	7,8	0,52	6,02
Zn	11,5	2,18	25,20
Zn	99,2	2,90	33,5
Cd	8,7	1,45	16,8
Cd	99,1	2,96	34,2
Pb	9,4	1,50	17,36
Pb	99,2	1,92	22,1
Sn	10,7	1,53	17,7
Tl	11,5	0,87	10,0
Au	11,0	0,72	8,33

[1]) Bei den späteren Berechnungen der Atomradien (siehe S. 242), stellt sich heraus, daß diese Zahl einen zu großen Wert für den Radius des Li-Atoms ergibt, der außerhalb der Raumerfüllungszahlen fällt. Die übrigen Diffusionskoeffizienten der Alkalimetalle stimmen mit den Raumerfüllungszahlen. Tatsächlich stimmen die Einzelversuche von Wogau für die übrigen Alkalimetalle viel besser überein als für Li. Hier erhielt Wogau der Reihe nach die Werte $D \frac{cm^2}{Tag}$ 0,64 (8,0°); 0,66 (8,5°); 0,72 (8,1°). Obige Zahl ist das Mittel aus diesen Werten. Die Atomradienberechnungen und der Vergleich mit den Raumerfüllungszahlen läßt es aber als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß der letzte der beobachteten Werte der richtigste ist. Er ergibt für

$$\text{Li}\quad t^0 = 8{,}1\quad D\frac{cm^2}{Tag} = 0{,}72\qquad D \cdot 10^6 \frac{cm^2}{sec} = 8{,}33$$

Geschmolzene Salze.

	Lösungsmittel	Temp.	$D\frac{cm^2}{Tag}$	$D\frac{cm^2}{sec}$
$AgNO_3$	KNO_3	360	3,95	0,44
	„	390	4,20	0,48
	$NaNO_3$	330	3,95	0,45
	„	360	4,37	0,50
AgCl	KCl, LiCl	480	3,98	0,46
	„	500	4,01	0,46
	„	520	4,00	0,46
	„	600	4,58	0,53
	„	740	5,73	0,66
AgBr	KBr	780	4,25	0,49
AgJ	KJ	780	4,4	0,51
	„	720	4,0	0,47
$TlNO_3$	KNO_3	380	2,90	0,34
	„	365	2,83	0,33
	„	345	2,74	0,32
	$NaNO_3$	360	3,72	0,43
	„	330	3,39	0,39
	„	320	3,40	0,39
TlCl	KCl, LiCl	580	3,00	0,347
	„	520	2,68	0,310
	„	600	2,90	0,333
TlBr	KBr	780	3,27	0,38
	„	770	3,70	0,42
TlJ	KJ	720	2,71	0,31
	„	780	2,85	0,34
$NaNO_3$	KNO_3	360	4,50	0,52
KBr	„	360	2,60	0,30
	„	380	2,54	0,29
KJ	„	360	2,56	0,29
$Ba(NO_3)_2$	„	370	1,78	0,32
	$NaNO_3$	360	3,21	0,37
$Sr(NO_3)_2$	KNO_3	370	2,64	0,29
	„	360	2,43	0,28
	$NaNO_3$	345	3,60	0,41
	„	360	3,80	0,44
$PbCl_2$	KCl, LiCl	530	1,75	0,21
	„	720	3,80	0,43

Theoretische Gesichtspunkte: Raumerfüllung und Diffusionskoeffizient.

Die Einsteinsche Theorie ergibt für den Diffusionskoeffizienten kleiner suspendierter Teilchen (siehe S. 9)

$$D = \frac{RT}{N_0} \frac{1}{6\pi\eta\varrho},$$

worin D der Diffusionskoeffizient, R die Gaskonstante, T die Temperatur in abs. Zahlung, N_0 die Dalton-Avogadrosche Zahl, η die innere Reibung des Lösungsmittels und ϱ der Radius des Teilchens ist. Macht man auch hier, wie bei der Beweglichkeit, den Übergang von mikroskopischen und ultramikroskopischen Teilchen zu Molekeln, Atomen und Ionen (nach Lorenz vgl. S. 3), so bedeutet ϱ den Molekel-, Atom- oder Ionenradius, und es werden dann in diesem Gebiete der Diffusion die gleichen Probleme aufgerollt wie bei der Beweglichkeit, nämlich: Gilt die Formel von Stokes hier noch, welche Abweichungen sind vorhanden und wie sind diese zu erklären? Auch hier wird man (wie dort) diese Frage vom Standpunkt der Radien, oder von dem des Molekel-, Atom- oder Ionenvolums aus betrachten können, und weiter wird man hier wie dort den Begriff der Raumerfüllung einführen können und seine Beziehung zur Gastheorie aufsuchen. Auf dem Gebiete der Diffusion sind diese Untersuchungen eben erst in der Entstehung begriffen. Einen diesbezüglichen Vergleich von aus Diffusionskonstanten und innerer Reibung berechneten Radien mit solchen, die aus Beweglichkeiten ermittelt sind, findet man S. 262 angeführt. Daß hier auf dem Gebiete der Diffusion ganz ähnliche Probleme auftauchen, wie auf dem Gebiete der Beweglichkeit ist einleuchtend, weil hier wie dort in diese Theorie der „von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderten Bewegung von in ruhender Flüssigkeit suspendierten Teilchen" von Einstein die Formel von Stokes in ihrer einfachen Gestalt eingeführt worden ist (vgl. S. 11). Doch werden die hier sich ergebenden Probleme nicht in allen Punkten dieselben sein. Insbesondere dort nicht, wo es sich, wie bei den Ionen, um die Besonderheit der Wirkung der elektrischen Ladung handelt (siehe S. 216); die Diffusion dürfte, insbesondere dort, wo Molekeln oder Atome diffundieren, der hydrodynamischen Erscheinungsgruppe angehören. Diffusion von elektrodynamischem Charakter wird am ehesten in den Fällen

zu erwarten sein, wo (wie in den oben angegebenen Tabellen) Salze in einem Lösungsmittel mit einem gleichnamigen Anion fortbewegt werden (z. B. geschmolzenes AgCl in geschmolzenem KCl). Es soll davon abgesehen werden, die aus obigen Tabellen hierauf bezüglichen Ergebnisse ausführlicher wiederzugeben, welche Lorenz in Gemeinschaft mit Harrison und Höchberg erhalten hat. Jedoch sei erwähnt, daß sich in diesen Fällen anscheinend eine einer näheren Erklärung, bedürftige scheinbare Beschleunigung der Wanderungsgeschwindigkeit durch Diffusion bemerkbar macht, wenn man die hydrodynamischen Radien einsetzt. Dies ist eine bereits von Abegg an wäßrigen Lösungen beobachtete Erscheinung. Es könnte also sein, daß hier die Formel von Stokes-Einstein direkt „elektrodynamische" (also kleinere) Radien liefert, aber es ist noch nicht geklärt, ob eine genau quantitative Übereinstimmung besteht, oder ob vielleicht die Diffusionsformel ebenfalls einer besonderen Korrektur für elektrodynamische Wanderung bedarf. Ohne Zweifel werden die im Gange befindlichen Untersuchungen in allernächster Zeit hierüber Aufschluß erteilen.

Eine andere Frage betrifft das Verhältnis der Molekeldimensionen des Lösungsmittels zu denen der diffundierenden Molekeln, Atome und Ionen.

Eine diesbezügliche Arbeit wurde auf meine Veranlassung von Reinganum aufgenommen und von Dummer[1]) durch Bestimmung der Diffusion organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Der Leitgedanke ist der, daß man ein und denselben Stoff in Lösungsmitteln diffundieren läßt, welche der Reihe nach von kleineren zu immer größeren Molekeln gebildet werden. Hierbei kann man Stoffe von großen Molekeln in Lösungsmitteln die aus kleinen Molekeln bestehen, und ebenso umgekehrt bezüglich der Diffusionskoeffizienten prüfen. Bei der Auswahl der Stoffe wurde darauf Rücksicht genommen, nichtdissoziierte Lösungen zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle S. 210 wiedergegeben.

In dieser Tabelle bedeutet M das Molekulargewicht, t die Temperatur, D den Diffusionskoeffizienten. Unter $r_0\,10^8$ und $\varrho_0 \cdot 10^8$ sind die „Radien" der Molekeln des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes angegeben. Diese Zahlen dienen lediglich zur Orientierung, sie bedeuten keine wirklichen Radien, sondern sind aus den dritten

[1]) E. Dummer, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 109 (1919), 31.

Lösungsmittel	M	$r_0 \cdot 10_8$ cm	gelöster Stoff	M	$\varrho_0 \cdot 10^8$ cm	t^0	D	Viskosität	$\varrho \cdot 10^8$ cm
Äthylbenzoat	150,1	3,1	Benzotrichlorid	195,4	3,1	15	0,36	0,0255	1,9
Äthylacetat	88,1	2,7	„			19,1	1,65	0,00458	2,4
Benzotrichlorid	195,4	3,1	Äthylbenzoat	150,1	3,1	19,7	0,45	0,0236	1,69
Nitrobenzol	123,1	2,7	„			15	0,45	0,0218	1,8
Äthylacetat	88,1	2,7	„			17,5	1,55	0,00466	2,46
Aceton	58,1	2,5	„			18,4	2,08	0,00336	2,56
Methylalkohol	32	2,0	„			16	1,28	0,00658	2,1
Äthylbenzoat	150,1	3,1	Nitrobenzol	123,1	2,7	16,7	0,57	0,0228	1,38
Äthylacetat	88,1	2,7	„			18,1	1,89	0,00463	2,06
Aceton	58,1	2,5	„			18,2	2,49	0,00352	2,05
Methylalkohol	32	2,0	„			16,8	1,48	0,00657	1,83
Benzotrichlorid	195,4	3,1	Äthylacetat	88,1	2,7	19,5	0,64	0,0238	1,18
Äthylbenzoat	150,1	3,1	„			15,7	0,68	0,0251	1,10
Nitrobenzol	123,1	2,7	„			16,8	0,64	0,0211	1,3
Methylalkohol	32	2,0	„			17,8	1,72	0,00641	1,6
Äthylbenzoat	150,1	3,1	Nitromethan	61,1	2,2	16	0,81	0,0249	0,88
Nitrobenzol	123,1	2,7	„			18,6	0,81	0,0204	1,08
Methylalkohol	32	2,0	„			16,5	2,17	0,00654	1,25
Äthylbenzoat	150,1	3,1	Aceton	58,1	2,5	17	0,83	0,0243	0,9
Nitrobenzol	123,1	2,7	„			16	0,74	0,0214	1,1
Methylalkohol	32	2,0	„			18,8	2,22	0,00633	1,3

Wurzeln des (kugelförmig gedachten) Volums dieser Stoffe berechnet nach der Formel

$$V = \frac{4}{3} \pi \varrho^3 N_0$$

berechnet. Hingegen enthält die letzte Kolonne den nach der Formel von Stokes-Einstein aus dem Diffusionskoeffizienten berechneten Radius des diffundierenden Stoffes.

Die Tabelle lehrt, daß dieser Radius in der Tat verschieden groß gefunden wird, je nach dem Verhältnis des „Radius", des diffundierenden Stoffes zu demjenigen des Lösungsmittels. Fast ausnahmslos tritt die Gesetzmäßigkeit zutage, daß, je kleiner die Molekel des diffundierenden Stoffes im Vergleich zur Molekel des Lösungsmittels ist, desto kleiner ergibt sich der aus der Formel von Stokes-Einstein berechnete Radius. Nach der Theorie dieser Formel wird er sich um so mehr der Wahrheit nähern, je größer er im Vergleich dazu ist. Beispielsweise dürfte also für Äthylbenzoat der aus der Diffusion dieses Stoffes in Methylalkohol gefundene Wert von $2{,}1 \times 10^{-8}$ cm der Wahrheit am nächsten kommen.

Eine interessante Untersuchung über den Einfluß gleichzeitig in einer Lösung vorhandener anderer Stoffe auf den Diffusionskoeffizienten eines diffundierenden Stoffes ist in der bereits oben S. 205, Anm. 1 erwähnten Arbeit von Euler[1]) enthalten.

Grenzleitvermögen, Viskosität und Ionenbeweglichkeiten in nichtwässerigen Lösungen.

P. Walden fand 1906 die empirische Regelmäßigkeit

$$\mu_0 \eta_0 = \text{konst.}$$

bestätigt, worin μ_0 das Grenzleitvermögen und η_0 die innere Reibung des reinen Lösungsmittels bedeutet.[2]) In Worten besagt diese Regel, daß das Produkt aus dem Grenzwert der molaren Leitfähigkeit in die innere Reibung des Lösungsmittels eine Konstante darstellt, welche unabhängig von der Natur des Lösungsmittels und von

[1]) Hans von Euler und Arvid Hedelius, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 113 (1920), 59.

[2]) P. Walden, Zeitschr. f. Phys. Chem. 55 (1906), 246; 78 (1911), 271.

der Temperatur ist, dagegen von Salz zu Salz andere Werte annimmt. Diese Beziehung wurde zuerst an dem Salze $N(C_2H_5)_4J$ gefunden, alsdann noch an N_aJ, KJ und $N(C_3H_7)_4J$ experimentell geprüft und bestätigt, und schließlich hat Walden kürzlich eine Prüfung an einem sehr zahlreichen Beobachtungsmaterial durchgeführt.[1])

Die theoretische Ableitung dieser Regel ist von mehreren Seiten gegeben worden[2]), sie ergibt sich natürlich ohne weiteres als eine unmittelbare Folgerung der Theorie von Einstein, sobald diese auf Ionen angewendet wird.[3])

Ist ϱ_K bzw. ϱ_A der Radius eines Kations bzw. eines Anions, deren Beweglichkeiten U und V seien, so ist nach Stokes

$$K = 6\pi\eta\varrho_K U \quad \text{und} \quad K = 6\pi\eta\varrho_A V,$$

vorausgesetzt, daß die gleiche Kraft auf diese beiden Ionen im gleichen Lösungsmittel wirkt. Folglich ist durch Summierung

$$\frac{K}{6\pi}\left(\frac{1}{\varrho_K} + \frac{1}{\varrho_A}\right) = \eta(U+V).$$

Für einen bestimmten Elektrolyten ist die linke Seite obiger Gleichung konstant, weiter ist

$$F(U+V) = (u+v) = \mu_0,$$

und also ist

$$\eta = \eta_0$$

zu setzen.

Mithin wird

$$\eta_0\mu_0 = \text{konst.},$$

was zu beweisen war.

Um eine Vorstellung von den absoluten Werten des Produktes, $\mu_0\eta_0$ in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der gelösten binären Elektrolyten zu geben, seien Angaben hierher gesetzt, die sich auf 25^0 beziehen.

---

[1]) P. Walden, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 113 (1920), 85.

[2]) Pellat, Compt. rend. 144 (1907), 902; Hartley, Thomas und Applebey, Journ. Soc. Chim. 93 (1908), 555.

[3]) Einstein, Ann. d. Phys. 17 (1905), 549; Herzog, Zeitschr. f. Elektrochem. 16 (1910), 1003; Fr. Krüger, Zeitschr. f. Elektrochem. 22 (1916), 445.

	$\mu_0 \eta_0$
Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$:	0,700
Tetrapropylammoniumjodid $N(C_3H_7)_4J$:	0,624,
Jodnatrium NaJ, $t = 0$ bis 50^0	0,567,
Jodkalium KJ, $t = 0$ bis 25^0	0,650.

Um das Verhalten eines Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln zu veranschaulichen, sei folgende Tabelle (nach Walden) angeführt.

Tetramethylammoniumjodid $N(CH_3)_4J$ $M = 201$.

	Innere Reibung bei 25° η_0	Grenzwert d. mol. Leitverm. μ_0	$\mu_0\eta_0$
Acetonitril $CH_3 \cdot CN$	0,00345	212	0,731
Methylalkohol $CH_3 \cdot OH$	0,00553	133	0,735
Propionitril C_2H_5CN	0,00413	185	0,764
Methylrhodanid CH_3CNS	0,00719	105	0,755
Acetylaceton $CH_3COCH_2COCH_3$	0,00788	92	0,725
Epichlorhydrin $CH_2Cl \cdot CH \cdot CH_2$ (O)	0,01030	73	0,752
Äthylalkohol C_2H_5OH	0,01115	66	0,736
Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$	0,01930	38,5	0,743
Cyanessigsäureäthylester $CH_2CN \cdot COOC_2H_5$	0,02500	29,5	0,738
		Mittelwert:	0,745

In ähnlicher Weise wurden untersucht:

Tetramethylammoniumnitrat $N(CH_3)_4NO_3$
in Acetonitril, Methylalkohol, Nitromethan, Cyanessigsäureäthylester. Mittelwert $\mu_0\eta_0 = 0{,}762$.

Tetramethylammoniumrhodanid $N(CH_3)_4CNS$
in Aceton, Acetonitril, Propionitril, Methylalkohol, Methylrhodanid, Cyanessigsäureäthylester, Epichlorhydrin, Benzylcyanid, Äthylmethylketon. Mittelwert $\mu_0\eta_0 = 0{,}765$.

Tetraamylammoniumjodid $N(C_5H_{11})_4J$
in Methylalkohol, Äthylalkohol, Acetonitril, Cyanessigsäureäthylester, Aceton. Mittelwert $\mu_0\eta_0 = 0{,}557$.

Triamylammoniumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot N(C_5H_{11})_3$
in Äthylalkohol, Cyanessigsäureäthylester, Methylalkohol, Acetonitril, Nitrobenzol, Wasser.
Mittelwert $\mu_0\eta_0 = 0{,}509$

Pikrinsaures Piperidin $C_5H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
in Aceton, Acetonitril, Propionitril, Methylalkohol, Nitromethan, Methylrhodanid, Acetylaceton, Wasser, Äthylalkohol, Benzonitril, Furfurol, Cyanessigsaures Äthyl. Mittelwert $\mu_0\eta_0 = 0{,}632$.

Es wurden noch verschiedene Elektrolyte in Lösungsgemischen untersucht, beispielsweise NaJ in Gemischen von Methylalkohol und Aceton, ferner in Alkohol und Aceton; KJ in Methylalkohol und Aceton, ferner in Methylalkohol und Nitrobenzol, und weiter in Aceton und Nitrobenzol. $LiNO_3$ in Wasser und Pyridin u. a. Es sind demgemäß noch folgende Werte zu den vorgenannten hinzuzufügen:

	$\mu_0\eta_0$
Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$ . . .	0,700
Tetrapropylammoniumjodid $N(C_3H_7)_4J$ . . .	0,624
Piperidinpikrat $(NC_5H_{11})C_6H_2(NO_2)_3OH$ . .	0,632
Jodkalium KJ	0,66
Jodnatrium NaJ	0,567
Lithiumnitrat $LiNO_3$	ca. 0,55
Lithiumbromid LiBr	ca. 0,55
Salzsäure HCl	1,04
Kobaltchlorid $^1/_2CoCl_2$	0,468

Ferner eine Schar von Elektrolyten in wasserreichen alkoholischen Lösungen.

In ganz ähnlicher Weise stellte Walden[1]) fest, daß auch für die Ionenbeweglichkeiten eine gleiche Gesetzmäßigkeit

$$u_0\eta_0 = \text{konst.} \qquad v_0\eta_0 = \text{konst.}$$

gilt. Dies ist eine unmittelbare Folge des Additivitätsgesetzes (S. 154). soweit es sich auf das Grenzleitvermögen bezieht. Wenn der Ionenradius von der Temperatur unabhängig ist, müssen auch diese Konstanten nach der Formel von Stokes von der Temperatur unabhängig sein. Der empirische Befund ergibt dies innerhalb der Fehlergrenzen. Die Ermittelung derselben entsprechend den Formeln der klassischen Theorie

$$v_0 = n\,\mu_0 \quad \text{und} \quad u_0 = (1 - n)\,\mu_0\,,$$

[1]) P. Walden, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 113 (1920), 113; vgl. auch F. Krüger, Zeitschr. f. Elektrochem. 22 (1916), 445; Krummmacher, Zeitschr. f. Elektrochem. 22 (1916), 446.

worin n die Überführungszahl (Anion) bedeutet, war auf diesem Wege nur in wenigen Fällen möglich, da auf dem Gebiete der nicht-wässerigen Lösungen nur wenige Überführungszahlen bekannt sind. Ein indirekter Weg führte zum Ziele. Er beruht auf dem Vergleich der Grenzleitfähigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln. Dies ist abermals eine (relative) Anwendung der Formel von Stokes. Hierbei ergaben sich die Beziehungen

$$\frac{\mu_0 \text{ in Wasser}}{\mu_0 \text{ in Methylalkohol}} = 1{,}11\,,$$

$$\frac{\mu_0 \text{ in Methylalkohol}}{\mu_0 \text{ in Äthylakohol}} = 2{,}11\,.$$

Auf diese Weise wurde gefunden (meist in Methylalkohol, Äthylalkohol, aber auch in Acetonitril und Aceton):

Silberion $Ag^{\cdot}$	$u_0\,\eta_0 = 0{,}273$
Kaliumion $K^{\cdot}$	$= 0{,}322$
Tetraäthylammoniumiom $N(C_2H_5)_4^{\cdot}$.	$= 0{,}355$
Natriumion $Na^{\cdot}$	$= 0{,}227$
Wasserstoffion	$= 0{,}720$
Jodion J'	$v_0\,\eta_0 = 0{,}330$
Chlorion Cl'	$= 0{,}321$
Nitration NO_3'	$= 0{,}311$

Durch Summation dieser Werte erhält man für die entsprechenden Salze die Werte $\mu_0\eta_0$ zurück und kann demgemäß auch solche für nicht gemessene Salze bestimmen.

Ferner lassen sich hieraus die Überführungszahlen der Salze in den nicht-wässerigen Lösungen berechnen nach der Gleichung der klassischen Theorie:

$$\frac{u}{u+v} = n_K \quad \text{und} \quad \frac{v}{u+v} = n_A\,.$$

Die Gegenüberstellung mit den wenigen gemessenen Werten läßt eine gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen erkennen. In gleichem Sinne sind natürlich die Überführungszahlen unabhängig vom Lösungsmittel. Diese ganzen Versuche bilden einen interessanten Beitrag über die (relative) Anwendbarkeit der Formel von Stokes auch auf nicht-wässerige Lösungen.

Sechstes Buch.

Elektrodynamische Ionenbeweglichkeit.

Die Problemstellung.

Faßt man die Ergebnisse der voranstehenden Betrachtungen zusammen, so ergibt sich etwa folgendes Bild über den Stand der Theorie der elektrolytischen Ionen.

Die „Anomalie" der starken Elektrolyte äußert sich darin, daß der Grenzwert des molaren Leitvermögens starker Elektrolyte nicht aus der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes gefunden werden kann. Mit ihm können natürlich auch die übrigen Leitfähigkeitswerte nicht durch diese Gleichung dargestellt werden. Die Korrektur an der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes wird nicht abschließend durch die Gesichtspunkte gefunden, die bei Gasen beim Übergange von dem idealen zu den nicht-idealen Zuständen maßgebend sind (Jahn). Es ist sogar wahrscheinlich, daß dieser Übergang bei osmotischen Drucken in dieser Form gar nicht sachgemäß ist, weil die diesbezüglichen Abweichungen, wie man mit Hilfe des thermodynamischen Potentials zeigen kann, gar nicht in der analogen Richtung liegen können (van Laar). Für die Bestimmung der Grenzwerte war man daher bisher ausschließlich auf empirische Formeln oder Regelmäßigkeiten angewiesen (O. W. B. Regel von Ostwald-Walden-Bredig; Kohlrausch u. a.), zu denen in jüngster Zeit die Grenzwertebestimmung nach Walden hinzutritt S. 141). Diese Formeln führen jedoch bei ein und derselben Beobachtungsreihe zu abweichenden Ergebnissen (Lorenz). Sie treffen vielleicht ungefähr das richtige, sind aber nicht exakt. Ein grundlegender Mangel der klassischen Theorie besteht darin, daß in ihr nicht zum Ausdruck kommt, daß die Erscheinung

der elektrolytischen Dissoziation eine elektrische ist. Eine Reihe von Forschern (Liebenow, Malmström, Kjellin u. a.) hat dies rechtzeitig erkannt und sie haben versucht, die Theorie des Leitvermögens und der Ionenbeweglichkeit auf dieser Grundlage zu verbessern. Äußerst eingehend ist dies Problem von Paul Hertz und von J. C. Ghosh behandelt worden. Für den osmotischen Druck liegen die Untersuchungen von Milner und von Ghosh vor, und die Gesamtheit des Systems ist von Niels Bjerrum und von Ghosh behandelt worden. Die experimentelle Prüfung der Theorie von Hertz durch Lorenz und seine Schüler hat ergeben, daß sich die Ionenbeweglichkeitskurve in der Tat in überraschend guter Weise durch die Formeln dieser Theorie wiedergeben lassen und mit ihr unter gewissen Bedingungen die Leitfähigkeitskurve. Diese Zusammenhänge führen zu einer einfachen graphischen Bestimmung der Grenzwerte, die als eine erste auf rationeller Grundlage ruhende Lösung dieses Problems für die starken Elektrolyte angesehen werden muß (Lorenz) und vorläufig die einzige ist, weil die Theorie von Ghosh gerade in diesem Punkte noch näherer Aufklärung bedarf. Für die elektrischen Theorien ergibt sich fast durchweg die Eigentümlichkeit, daß in ihnen die Ionenbeweglichkeit zu einer Größe wird, die sich notwendigerweise mit der Konzentration ändern muß. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn von dieser Größe (Ionenbeweglichkeit) als das primär Gegebene ausgegangen wird, aus dem sich das Leitvermögen sekundär durch Summation zusammensetzt (Kjellin, Hertz). Weiter handelt es sich um den Gedanken der vollständigen Dissoziation der (starken) Elektrolyte, der klar ausgesprochen werden muß, obwohl er, genau genommen, in allen elektrischen Theorien vorhanden ist. Dies ist zuerst von Niels Bjerrum (1918) geschehen: Die starken Elektrolyte sind auch in endlichen Verdünnungen vollständig dissoziiert. In etwas anderer Form hat Lorenz (1919) diesen Satz zum Ausdruck gebracht: Bei den starken Elektrolyten spielen die veränderlichen Ionenbeweglichkeiten dieselbe Rolle, wie die Dissoziationsgrade der klassischen Theorie, sie treten an deren Stelle. Der Unterschied dieser zweiten Erkenntnis gegenüber der ersten besteht darin, daß sie eine Erweiterung darstellt. Noch anders formuliert Ghosh (1918) diesen Gedanken. Nach seiner Theorie sind alle Elektrolyte vollständig dissoziiert, jedoch besitzen nicht alle Ionen gleiche Bewegungsfreiheit.

Dies ist der Stand der Frage der starken Elektrolyte. Neben die klassische Theorie von Arrhenius, die sich im wesentlichen an den Erscheinungen der schwachen Elektrolyte ausgebildet hat, ist eine neuere Auffassung getreten, durch welche die „Anomalie" der starken erklärt wird. —

Erweist sich die Ionenbeweglichkeit als die Grundlage der Theorie der Elektrolyte, — ein Standpunkt, dem bereits Kohlrausch bei der Aufstellung des Additivitätsgesetzes nahegekommen ist — so muß diese Größe auch anderweitig grundlegend in Erscheinung treten, und alles, was wir über sie durch Forschung erkennen, muß die Zusammenhänge der Elektrochemie mit anderen Gebieten der Physik und Chemie erweitern. Daß dies in der Tat der Fall ist, zeigt die Entwicklungsreihe, welche zur Auffindung der Beziehungen zwischen Ionenbeweglichkeit und Raumerfüllung geführt hat. Sie beruht auf der Fortsetzung des Gedankens von Einstein, die Formel von Stokes auf sehr kleine, in Flüssigkeiten suspendierte Teilchen anzuwenden, der sich bei den kolloidchemischen Forschungen so fruchtbringend erwiesen hat. Der weitere Schritt, diese Teilchen so klein als möglich zu nehmen, hat dazu geführt, sie auch auf die Beweglichkeit elektrolytischer Ionen anzuwenden. Hierbei hat der Vergleich mit der Raumerfüllung der Stoffe, wie sie sich aus den Zustandsgleichungen und dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände ergibt, gezeigt, daß diese Formel tatsächlich für größere und verhältnismäßig wenig stark elektrisch geladene Ionen anwendbar ist. Während sie für die elementaren Ionen und bei starken Ladungen versagt.

Die ersteren übereinstimmenden Befunde liefern die bemerkenswerte Tatsache, daß man imstande ist, die Ionenbeweglichkeit eines Stoffes aus der Zustandsgleichung mittels einer Dichtebestimmung zu berechnen, oder umgekehrt, die Zustandsgleichungen mit Hilfe der Messung von Ionenbeweglichkeit zu zu kritisieren. Darüber hinaus gibt uns dieser Zusammenhang die Gewißheit, daß wir Ionenradien mit erheblicher Sicherheit aus Ionenbeweglichkeiten in solchen Fällen berechnen können. Weiter erhalten wir dann den Zusammenhang der Ionenvolume und Ionenradien mit der chemischen Natur der Stoffe, aus denen sie bestehen, und bekommen ferner eine Vorstellung über den räumlichen Aufbau beispielsweise organischer Gebilde, welche in den Ionenzustand übergehen können, wobei sich in den homologen Reihen völlig neuartige Einflüsse auf die Volumbildung hinzu-

tretender Gruppen gezeigt haben, die möglicherweise mit der auf den Molekeln (Ionen) herrschenden Oberflächenspannung im Zusammenhang stehen können. Die Erforschung der Ionenbeweglichkeit wird solcherart zu einer Erforschung der „absoluten chemischen Konfiguration".

Hingegen werden durch die auf dem Gebiete der Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit sich nicht mehr der Formel von Stokes fügenden Ionenarten Probleme aufgerollt, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der „Anomalie" der starken Elektrolyte haben. Während die Formel von Stokes ein rein hydrodynamisches Phänomen beschreibt, tritt hier die Notwendigkeit zutage, wegen der elektrischen Ladungen der Ionen eine elektrische Erscheinung zu beschreiben (Lorenz und Born). Die Theorie derselben ist von Born entwickelt worden. Es soll von der „hydrodynamischen" eine „elektrodynamische" Ionenbeweglichkeit unterschieden werden.

Die Erscheinungen („Anomalien"), welche in erster Linie erklärt werden müssen, sind folgende:

1. Für die einfachen Ionen der Alkalimetalle: $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$ versagt der Zusammenhang zwischen Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit.

2. Gleichzeitig versagt aber dieser Zusammenhang auch im Sinne der Betrachtungen der sich aus der Elektronik der Atomstruktur ergebenden Volumverhältnisse dieser Ionen. Nach der Atomstrukturlehre muß das Volum dieser Ionen in der Reihenfolge von $Li^{\cdot}$ bis $Rb^{\cdot}$ stetig zunehmen, demgemäß müßte (bei Aufrechterhaltung der Gültigkeit der Formel von Stokes) die Beweglichkeit dieser Ionen in der gleichen Reihenfolge abnehmen, was tatsächlich umgekehrt ist.

3. Die Hydratationstheorie erklärt diese Umkehrung der Reihenfolge der Ionenbeweglichkeit durch die Annahme der Anlagerung von Lösungsmittelmolekeln an diese, wie übrigens an Ionen überhaupt. Sie setzt also voraus, daß die Formel von Stokes diese Hydratationen findet und verficht also implizite den Gedanken der Aufrechterhaltung der Formel von Stokes für derartige Ionen.

4. Nachdem sich aber einerseits im Gebiete der Übereinstimmung von Ionenbeweglichkeit und Raumerfüllung die Unmöglichkeit allgemeiner Hydratation der Ionen herausgestellt hatte (im Sinne der Formel von Stokes) und es sich andererseits, wie oben bereits dargelegt, doch ganz offensichtlich bei stark elektrisch ge-

ladenen (kleinen Ionen) darum handelt, ein elektrisches Phänomen zu beschreiben, so entsteht also die Frage, ob diese hier erwähnten Anomalien nicht durch die Formeln einer „elektrodynamischen Ionenbeweglichkeit" erklärt werden können.

Daß dies der Fall ist, wird in den folgenden Abschnitten dargetan. Dabei wird es sich zeigen, daß die tatsächliche Reihenfolge der Ionenbeweglichkeiten von $Li^{\cdot}$ bis $Cs^{\cdot}$ richtig herauskommt, und weiter, daß die als „Hydratationseffekt" gedeutete Erscheinung ebenfalls rein elektrischer Natur sein muß, indem sie sich als eine Wechselwirkung zwischen den Ladungen der Ionen, ihrem normalen Volum und den in den Dipolen vorhandenen elektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels herausstellt. Um schon hier gleich alle Mißverständnisse zu vermeiden, die sich auch kürzlich bei der Diskussion dieser Frage auf der Versammlung der Bunsen-Gesellschaft (1920) gezeigt haben, sei nochmals darauf hingewiesen, daß diese Erörterungen über die Hydratation im Sinne der Formel von Stokes zu verstehen sind, sich also auf das wandernde Ion beziehen.

Weiter zu erklären sind aber noch folgende Tatsachen, die sich wiederum zuerst aus dem Zusammenhang zwischen Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit ergeben.

5. Ordnet man nicht elementare zusammengesetzte Ionen (z. B. solche von organischen Reihen) nach der Atomzahl, so verlaufen die Ionenbeweglichkeiten und mit ihnen die nach Stokes berechneten Radien und Ionenvolume, mit den zugehörigen Raumerfüllungszahlen nach gewissen Regelmäßigkeiten. Hierbei zeigt es sich, daß das übereinstimmende Gebiet gewissen ganz regelmäßig verlaufenden Beschränkungen unterliegt. Auch dies hängt, wie die in den erstbesprochenen Fällen (1 bis 4) mit der Größe des Ions und der Stärke der Ladung zusammen. Berechnet man in ähnlichen, nach der Zahl der Atome geordneten Reihen die Radien neutraler Stoffe nach der Theorie von Stokes-Einstein aus den Diffusionskoeffizienten, so ergibt sich, daß in allen diesen Reihen mit steigender Zahl der Atome die Radien wachsen. Bei gleicher Atomzahl sind weiter aber die Radien der neutralen Stoffe stets am kleinsten, dann folgen diejenigen der einfach positiv geladenen Ionen, dann die zweifach positiven, dann die einfach negativen, dann die zweifach negativen.

Da es auch hier in denjenigen Teilen, in welchen Ionenbeweglichkeit und Raumerfüllung in Übereinstimmung stehen, nicht

möglich ist Hydratation der Ionen (im Sinne der Formel von Stokes, also des wandernden Ions) anzunehmen, und andererseits ganz offensichtlich auch hier eine elektrische Erscheinung beschrieben werden muß, so ergibt sich also das Problem auch diesen Gegenstand theoretisch zu erfassen.

Es hat sich aber gezeigt, daß dies auf dem Wege der Theorie der elektrodynamischen Wanderung bisher nicht möglich war. Zwar wäre es hiernach (qualitativ) verständlich, daß die geladenen Teilchen einen scheinbar größeren Radius besitzen als die ungeladenen, jedoch die Tatsache, daß die Anionen im Mittel einen größeren Radius haben als die Kationen, ist hieraus noch unverständlich.

In den folgenden Abschnitten wird auf diese Frage noch eingegangen werden.

6. Weiter steht aber das in dem Punkt 5 erwähnte im Zusammenhange mit den Einflüssen auf die Volumbildung durch neu hinzutretende Atome zu schon vorhandenen einer chemischen Verbindung; es wird demgemäß auch diese Frage zu besprechen sein.

Die nachfolgenden Ausführungen werden sich nicht streng nach der hier gegebenen Einteilung halten.

Die elektrodynamische Ionenbeweglichkeit.

Die Gesichtspunkte, auf welchen die Theorie[1]) von Born aufgebaut ist, sind folgende.[2])

Die Formel von Stokes bezieht sich auf elektrisch neutrale Kugeln, welche sich in einem Kontinuum bewegen (vgl. S. 197). Die Ionenbewegung ist im übrigen eine langsame und stationäre (vgl. S. 198 u. 200). Die Formel von Stokes ist erfahrungsgemäß wegen der durch ihre Anwendung gefundenen Zusammenhänge von Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit sehr weitgehend bis zu so kleinen Kugeln, wie es Ionen sind, anwendbar. Ihnen gegenüber wirkt also das Lösungsmittel als Kontinuum. Wie dies zu denken ist, bleibt vorläufig eine offene Frage. Jedoch ist der Einfluß so, daß die nach der Formel von Stokes aus verhältnismäßig größeren Ionen (wie sie bei den organischen Stoffen vorliegen) berechneten

[1]) M. Born, Zeitschr. f. Physik 1 (1920), 221.

[2]) Vgl. auch R. Lorenz, Zeitschr. f. Elektrochem. 26 (1920), 424.

Radien um so richtiger sein müssen, je größer das Ion und je weniger stark geladen es ist.

Umgekehrt wird diese Formel um so weniger richtig sein, je kleiner das Ion und je stärker es geladen ist. Die Ladung muß sich mit den Dipolen, aus denen das Lösungsmittel besteht, bei der Wanderung in Wechselwirkung setzen. Diese besteht darin, daß die Dipole nach der Ladung hingedreht werden. Dies ist ein Vorgang, der sich in mehreren Schichten im Lösungsmittel um die Ionenladung herum vollzieht. Wandert das Ion durch das Lösungsmittel weiter, so müssen sich immer neue Dipole auf es zudrehen, während die früher zugedrehten sich wieder wegdrehen werden. Demgemäß muß während der Wanderung des Ions durch die Flüssigkeit eine fortwährende Drehung von deren dipolischen Molekeln geleistet werden. Wäre die Drehung der Dipole reibungslos, so wäre es auf diesem Wege unmöglich, einen besonderen Einfluß der Ionenladung auf die Ionenbeweglichkeit aufzufinden.

Eine genauere Überlegung zeigt aber, daß dieser Einfluß doch vorhanden ist, sobald die Dipoldrehung innere Reibung besitzt. In diesem Falle ist die Richtwirkung des elektrischen Feldes auf die Dipole während der Wanderung unvollständig.

Wenn das Ion vorwärts wandert, so werden sich die Dipole zwar nach ihm hin drehen, aber wegen ihrer Reibung stets gegen die Lage des Ions zurückbleiben. Daraus folgt, daß die Anziehungskraft auf die Dipole im inhomogenen Felde des Ions nicht genau nach dessen Mittelpunkt hin gerichtet ist, sondern eine bremsende Komponente hat, und daß außerdem durch das Feld ein Drehmoment auf jedes Volumelement ausgeübt wird, das gegen die Reibungskräfte Arbeit leistet, Energie verzehrt und dadurch den Widerstand vergrößert. Diese Wirkungen sind offenbar um so größer, je größer das elektrische Feld des Ions, also je größer seine Ladung und je kleiner sein Radius ist. Die Grundlagen für die Untersuchung eines Einflusses der Ionenladung auf die Ionenbeweglichkeit sind durch die Annahme der Existenz der Dipole (Debye)[1]) ihren Einfluß auf die Dielektrizitätskonstante und auf die Absorption und normale Dispersion des Wassers im Bereiche kurzer Hertzscher Wellen gegeben. Durch eine Ver-

[1]) Debye, Physik. Zeitschr. 13 (1912), 97; Verh. d. d. Phys. Ges. 15 (1913), 777.

allgemeinerung des hierauf bezüglichen Ansatzes gelangte Born zu der Differenzialgleichung für die Verteilungsfunktion der Dipolachsen auf die Richtungen des Raumes für beliebig veränderliche elektrische Felder, und daraus ergeben sich dann die mechanischen Wirkungen bei Relativbewegungen der Dipolflüssigkeit gegen das Feld. Die gewonnenen Ausdrücke für die in einem beliebigen elektrischen Felde (von nicht zu großer Intensität und Inhomogenität) auftretende mechanische Kraft und Drehkraft werden dann mit den Gesetzen der Bewegung einer reibenden Flüssigkeit verknüpft. Dabei wird insbesondere zum Ausdruck gebracht, daß die durch die gewöhnliche Flüssigkeitsreibung erzeugten Schubspannungen sich an einem Volumelemente nicht allein das Gleichgewicht halten, sondern erst zusammen mit dem durch das elektrische Feld erzeugten Drehmomente. So gelangt Born zu den allgemeinen Formeln für die Bewegung einer Dipolflüssigkeit in einem elektrischen Felde. Eine besondere Anwendung derselben ist dann die Bestimmung des Einflusses der Ladung und der Größe der Ionen auf die Beweglichkeit.

Es ergibt sich, daß nach der neuen hieraus folgenden verbesserten Formel von Stokes im allgemeinen zwei Radien zu berechnen sind, die zwei Arten von Ionenbeweglichkeiten entsprechen, nämlich derjenigen ungeladener Kugeln und derjenigen geladener Kugeln (hydrodynamische und elektrodynamische Beweglichkeit). In Wirklichkeit werden bei einem Ion beide Arten vereint sein, aber in verschiedenem Grade, je nach der Größe des Ions und der Stärke seiner Ladung. Die diesbezügliche allgemeine Funktion, welche Born entwickelt hat, zeigt ein Minimum, bei welchem nur ein Radius berechenbar ist. Dasselbe bildet zugleich die Stelle des Umkehrpunktes in der Reihenfolge etwa verkehrt liegender Ionen, wie z. B. der Alkalimetalle. Welchen von beiden Radien man für ein bestimmtes Ion als den für dasselbe gültigen anzusehen hat, sagt die Theorie nicht aus. Wohl aber ist aus den übrigen Zusammenhängen der Ionenbeweglichkeiten darüber ein Urteil zu gewinnen, beispielsweise aus denjenigen der Raumerfüllung.

Bezeichnet man den Koeffizienten der inneren Reibung des Lösungsmittels mit η und die Beweglichkeit mit U, unter dem Einfluß der treibenden Kraft K, so lautet die Formel von Stokes:

$$K = 6\pi\eta R^* U .$$

Hierin ist R^* der „hydrodynamische" Radius der ungeladenen Kugel. Nach der neuen Theorie wird derselbe um so richtiger nach dieser Formel berechnet sein, je weniger die Ladung zur Größe der Kugel ausmacht. Ist aber umgekehrt die Kugel geladen und klein (d. h. also stark geladen), so wird die Bedeutung von R^* von einer wirklichen zu einer scheinbaren Größe herabsinken, und zwar um so mehr, je stärker die Kugel geladen ist, also je mehr die „elektrodynamische" Wanderung der Kugel in den Vordergrund tritt. Dann ist an die Stelle von R^* zu setzen:

$$R^* = R\left\{1 + \frac{1}{3}\left(\frac{R_0}{R}\right)^4\right\},$$

worin R den wahren Radius (der Wanderung) bedeutet. Die Bedeutung der in dieser Formel weiter vorkommenden Größe R_0 wird sogleich erörtert werden. Wenn die elektrodynamische Wanderung bei kleinen Kugeln (starken Ladungen) die hydrodynamische vollends überwiegt, dreht sich die umgekehrte Proportionalität zwischen Ionenbeweglichkeit und Radius (R^*), welche in der Formel von Stokes enthalten ist, völlig um. Während hiernach ein Ion um so langsamer wandert, je größer es ist, tritt jetzt der Fall ein, daß es um so schneller wandert, je größer es (scheinbar) ist. Dazwischen (also dort, wo sich die Wirkungen der hydrodynamischen und der elektrodynamischen Wanderung begegnen) liegt eine Radiusgröße, welche der „charakteristische" Radius genannt werden soll und welche zur Folge hat, daß der scheinbare Radius R^* an dieser Stelle ein Minimum hat. Dieser minimale scheinbare Radius sei mit R_0^* bezeichnet. Er steht zum charakteristischen Radius in der Beziehung

$$R_0^* = \frac{4}{3} R_0$$

Zugleich ist hierdurch der charakteristische Radius definiert. Setzt man weiter in der Formel des scheinbaren Radius (siehe oben)

$$\frac{R^*}{R_0} = y \quad \text{und} \quad \frac{R}{R_0} = x,$$

so nimmt sie die Gestalt an

$$y = x\left(1 + \frac{1}{3x^4}\right).$$

Diese Funktion läßt sich berechnen. Nachfolgende Tabelle enthält einige Werte derselben.

x	y	x	y	x	y
0,2	417	1,0	1,33	1,8	1,86
0,3	12,62	1,1	1,35	1,9	1,95
0,4	5,54	1,2	1,39	2,0	2,04
0,5	3,17	1,3	1,45	2,5	2,52
0,6	2,14	1,4	1,52	3,0	3,01
0,7	1,67	1,5	1,60	5,0	5,00
0,8	1,45	1,6	1,68		
0,9	1,36	1,7	1,77		

Der Verlauf dieser Funktion ist weiter in Fig. 16 dargestellt. Sie hat für $x = 1$ ein Minimum im Betrage $y = \frac{4}{3}$, steigt für kleiner

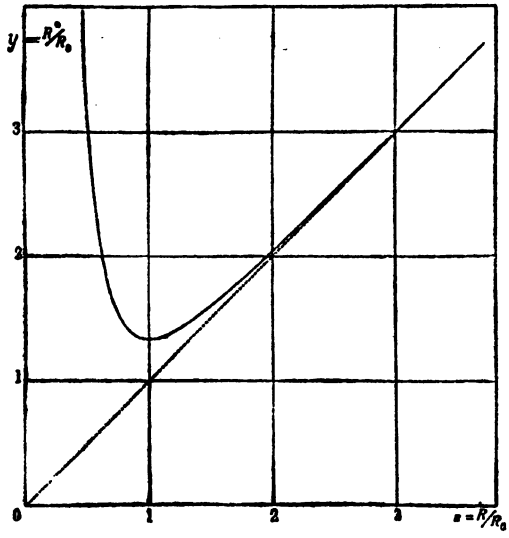


Fig. 16.

werdende x steil an, während sie für größere x langsam wachsend asymptotisch der Geraden $y = x$ sich nähert. Mit Hilfe dieser Tabelle oder des Kurvenzuges berechnet man aus R^* über R_0, y und x den wahren Radius R eines Ions, wenn man R^* wie gewöhnlich mittels der Ionenbeweglichkeit nach Stokes ermittelt hat.

Der charakteristische Radius R_0 ist durch die Theorie gegeben. Er ist

$$R_0 = \sqrt[4]{\frac{33}{28}\frac{\varkappa}{\eta}A^2} = \sqrt[4]{\frac{33}{28}\frac{\varkappa}{\eta}\alpha^2\frac{e_2 M^2}{k^2 T^2}},$$

hierin ist $\varkappa$ der Koeffizient der inneren Reibung der Drehbewegung der Dipole, η die innere Reibung des Lösungsmittels, e das Elementarquantum, M das Dipolmoment der Flüssigkeitsmolekel, K die Boltzmannsche Konstante, $T =$ abs. Temperatur. α ist eine Zahl, die mit der Dielektrizitätskonstante zusammenhängt, deren Wert sich jedoch nur zwischen den Grenzen $1/\varepsilon$ und 1 schätzen läßt, worin ε die Dielektrizitätskonstante ist. Setzt man nach dem Vorgange Debyes[1]) $\varkappa = \eta$, ferner $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ ESE., $M = 5{,}7 \times 10^{-1}$, $T = 300^0$ abs., $K = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$, so wird

$$R_0 = \sqrt{\sqrt{\frac{33}{28}}\,\alpha\,\frac{4{,}774 \cdot 10^{-10} \cdot 5{,}7 \cdot 10^{-19}}{1{,}37 \cdot 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^2}} = 8{,}49 \cdot 10^{-8}\sqrt{\alpha}.$$

Für $\varepsilon = 81$ ist $\sqrt{\alpha} = 0{,}1$. Mithin liegt R_0 zwischen den Grenzen

$$0{,}85 \cdot 10^{-8} < R_0 < 8{,}49 \cdot 10^{-8}.$$

Born und Lorenz setzen als vorläufigen Wert[2])

$$R_0 = 0{,}833 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$

was einem minimalen Radius

$$R_0^* = 1{,}11 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

entspricht.

Die nach der neuen Formel berechneten Radien der Alkalimetallionen nehmen sofort die richtige Reihenfolge an, die ihnen nach dem periodischen System und nach der Theorie des Atombaues zukommen müssen. Die Radien dieser Ionen wachsen von $Li^{\cdot}$ beginnend bis zum $Cs^{\cdot}$. $Li^{\cdot}$, als das kleinste und daher elektrisch stärkste Ion, besitzt von den Alkalimetallen den elektrodynamisch kleinsten Radius, weshalb es am langsamsten wandert. $Cs^{\cdot}$ mit dem größten elektrodynamischen Radius wandert am schnellsten. An das $Li^{\cdot}$ schließen sich auf der anderen Seite die aus immer mehr und mehr Atomen aufgebauten einwertigen organischen Kationen an, die, weil sie alle nur eine Ladung tragen und ihr Volum immer größer wird, in steigendem Maße hydrodynamisch wandern. Diese Verhältnisse und insbesonders der Übergang und die Umkehr sind aus nachstehender Tabelle[3]) ersichtlich. Sie ist in folgender Weise

[1]) Debye, Verh. d. d. Phys. Ges. 15 (1913), 777.

[2]) Die neueren Untersuchungen ergeben, daß dieser Wert etwas zu klein angenommen ist. Lz.

[3]) Rich. Lorenz, Zeitschr. f. Elektrochemie 26 (1920), 424.

1	2	3	4	5	6	
	z	u	$R^* \cdot 10^8$	$R \cdot 10^8$		
	(20)	39,7	(2,62)	0,42	← $Li^·$	
	(18)	41,8	(2,14)	0,46		
	(16)	44,2	(2,02)	0,47		
	(14)	47,2	(1,90)	0,48		
	(12)	50,3	(1,78)	0,50		
	(10)	53,8	(1,67)	0,51	← $Na^·$	
	(8)	57,8	(1,55)	0,53		
	(6)	62,8	(1,42)	0,57		
	(4)	68,4	(1,30)	0,62	← $K^·$	
	(2)	75,1	(1,19)	0,71		
	(1)	79,3	(1,14)	0,75	← $Rb^·$, $Cs^·$	
	0,7	80,6	1,11	0,888		
$Cs^·$, $Rb^·$ →	1	79,3	1,14	1,00		
$K^·$ →	2	75,1	1,19	1,04		
	4	68,4	1,30	1,25		
	6	62,8	1,42	1,34		
$Na^·$ →	8	57,8	1,55	1,57		
	10	53,8	1,67	1,67		
	12	50,3	1,78	1,78		
Li →	14	47,2	1,90	1,90		
	16	44,2	2,02	2,02		
	18	41,8	2,14	2,14		
	20	39,7	2,62	2,62		
	30	31,4	2,85	2,85		
	40	26,0	3,44	3,44		
	50	22,2	4,03	4,03		

elektrodynamisch ↑

hydrodynamisch ↓

eingerichtet. In der zweiten Kolonne befinden sich der Reihe nach von dem fettgedruckten Werte 0,7 an abwärts die Atomzahlen (Anzahl der das Ion bildenden Atome) eingetragen. Die Atomzahl ist entsprechend den früheren Beobachtungen an den einwertigen organischen Kationen bis zu 50 angeführt. Von der Atomzahl 0,7 (fettgedruckte Zeile) aufwärts sind dieselben Atomzahlen in umgekehrter Reihenfolge angeführt. Sie haben als solche keine Bedeutung und sind daher eingeklammert. Der Sinn dieses Verfahrens wird sogleich ersichtlich werden. In der dritten Kolonne sind die zu diesen Atomzahlen zugehörigen Ionenbeweglichkeiten entsprechend den früheren Beobachtungen verzeichnet. Sie er-

scheinen von der fettgedruckten Zeile an abwärts in der richtigen Reihenfolge, während sie oberhalb derselben, wie die Atomzahlen selbst, in umgekehrter Reihenfolge eingetragen sind. Diese Beweglichkeiten sind nun an dieser Stelle nicht eingeklammert, da ihnen reale Bedeutung zukommen kann. Weiter sind in der vierten Kolonne mit R^* bezeichnet von der fettgedruckten Zeile an abwärts die nach der Formel von Stokes sich aus den angegebenen Beweglichkeiten berechneten Radien eingetragen. Natürlich berechnet sich nach der Formel von Stokes aus jeder Beweglichkeit derselbe Radius; demgemäß erscheinen dieselben Radien in umgekehrter Reihenfolge nochmals oberhalb der fettgedruckten Zeile neben den dort verzeichneten Ionenbeweglichkeiten. Da diesen aber an dieser Stelle keine reale Bedeutung zukommt, so sind sie eingeklammert. Betrachten wir nun die Kolonnen 3 und 4 von ganz unten nach oben, so ist zunächst die Bemerkung am Platze, daß die Beobachtungen über die Ionenbeweglichkeit in Wirklichkeit nur bis zu 5 Atomen (NH_4^+-Ion) herabreichen. Die innerhalb dieser Gruppe gefundenen Gesetzmäßigkeiten gestatten es jedoch, wie schon früher gezeigt (S. 78), sowohl die Ionenbeweglichkeiten als auch die dazugehörigen Radien nach Stokes bis auf kleinere Atomzahlen als 5, nämlich auf 4, 3, 2 usw. Atome herab zu extrapolieren. Dies ist hier geschehen, und zwar bis zu einem Radius $R^* = 1{,}11 \cdot 10^{-8}$, dem eine Beweglichkeit $u = 80{,}6$ entsprechen würde. Dieser Radius nebst zugehöriger Beweglichkeit würde einem Ion eigen sein, das nach den Lorenzschen Regelmäßigkeiten aus „0,7 Atomen" zusammengesetzt wäre. Die Bedeutung dieser ungewöhnlichen Zahl liegt lediglich darin, daß sie das Minimum des Bornschen Kurvenzuges darstellt. Der wahre Radius R findet sich in der Tabelle in Kolonne 5 angegeben. Wie ein Vergleich von Kolonne 5 und 4 lehrt, stimmt, von unten nach oben gelesen, zunächst der wahre Radius R mit dem hydrodynamischen (scheinbaren) Radius R^* völlig überein. In der Gegend von 10 Atomen beginnt die Abweichung. R wird kleiner und kleiner als R^*. Beim Umkehrpunkte von „0,7 Atomen" wird $R = R_0 = 0{,}833 \cdot 10^{-8}$, wobei jetzt $R^* = R_0^* = 1{,}11 \cdot 10^{-8}$ ist. Von da ab weiter aufwärts wird R immer noch kleiner, während die Zahlen in den Kolonnen 2, 3 und 4 in umgekehrter Reihenfolge steigen. Hier befinden wir uns in dem Gebiete, in welchem die elektrodynamische Wanderung die hydrodynamische überwiegt. Sie ist durch das Hervortreten der Dipolwirkungen des Lösungsmittels

charakterisiert. Schließlich sollen nun die Kolonnen 1 und 6 der Tabelle betrachtet werden. Hier sind die Ionen $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$ an denjenigen Stellen eingetragen, die ihnen nach der hydrodynamischen und der elektrodynamischen Wanderung zukommen. Berechnet man die Radien dieser Ionen hydrodynamisch, so fallen sie auf die Plätze, an denen sie in Kolonne 1 verzeichnet sind. Sie stehen in verkehrter Reihenfolge. Cs hätte hiernach den kleinsten, $Li^{\cdot}$ den größten Radius (R^* bzw. R). Dies widerspricht der Theorie der Atomstruktur, nach welcher $Li^{\cdot}$ den kleinsten Radius haben muß. Die Wanderung des $Li^{\cdot}$ würde einer Atomkugel entsprechen, welche (bei den organischen einwertigen Kationen) aus 17 Atomen besteht. $Na^{\cdot}$ entspricht einer zwölfatomigen Kugel. Die Atomkugel des $K^{\cdot}$ entspricht etwa 3 Atomen, $Rb^{\cdot}$ und $Cs^{\cdot}$ wären einatomig.[1]) In Wirklichkeit wandern die Alkalimetallionen jedoch elektrodynamisch. Sie liegen also auf der anderen Seite des Umkehrpunktes (fettgedruckte Zeile in der Tabelle). Ihre diesbezügliche Lage ist in Kolonne 6 den wahren Radien an die Seite gestellt. Es ist sofort ersichtlich, daß sie nun in der richtigen Reihenfolge erscheinen, genau so, wie die Atomstrukturtheorie dies verlangt. $Li^{\cdot}$ hat den kleinsten und $Cs^{\cdot}$ den größten Radius, trotzdem letzteres am schnellsten wandert. Außerdem treten diese Ionen aus dem Kreise der vielatomigen Gebilde heraus, sie sind einatomig, trotzdem ihre Wanderungsgeschwindigkeit „vielatomig" erscheint.

Historische Bemerkung. Es muß übrigens hervorgehoben werden, daß der allgemeine Schluß auf die umgekehrte Reihenfolge der Wanderung der Alkalimetallionen nicht zuerst von der Theorie von Born gezogen wird, aus der er sich allerdings quantitativ ergibt. Vielmehr ist er bereits von A. Heydweiller[2]) ausgesprochen worden, der hierbei von den Betrachtungen von W. Sutherland[3]) über den Einfluß der elektrischen Kräfte der

[1]) An dieser Stelle könnte gefragt werden: Warum beruhigen sich Born und Lorenz nicht mit diesem Befunde und erteilen den Alkalimetallionen nicht die den Atomzahlen 17, 12 und 3 entsprechenden Molekeln Wasser als Hydratationswasser zu? Die Antwort hierauf wird, soweit sie nicht aus allen vorstehenden Erörterungen klar sein sollte, im folgenden Abschnitt gegeben. Lz.

[2]) A. Heydweiller, Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Rostock. Bd. IV. (1912). Sitzung vom 26. Jan. 1912.

[3]) W. Sutherland, Phil. Mag. [6] 14 (1907), 7.

Ionen auf die innere Reibung des Lösungsmittels ausgeht. Dieser Einfluß muß sich geltend machen einmal wegen der wechselseitigen Wirkung der Ionen aufeinander, dann wegen des elektrischen Einflusses der geladenen Ionen auf das umgebende Lösungsmittel indem hier ein elektrisches Feld erzeugt wird, dessen Veränderung bei der Bewegung der Lösung eine Arbeit erfordert. Heydweiller zieht folgende Schlußfolgerung: „Da diese ‚elektrische Reibung' mit abnehmendem Ionenvolum wächst, so findet hierdurch auch die bisher rätselhafte Tatsache eine einfache Erklärung, daß gerade Ionen von kleinstem Volum (wie $Li^{\cdot}$) die geringste Beweglichkeit besitzen, entgegen dem, was man nach den Gesetzen der Hydrodynamik annehmen mußte. Es ist daher auch nicht zulässig, wie es häufig geschehen ist, aus den Ionenbeweglichkeiten ohne Berücksichtigung der elektrischen Kräfte Schlüsse auf die Ionenvolumina und auf die Hydratation der Ionen zu ziehen." —

Die experimentelle Bestätigung der Bornschen Theorie der Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen.

Die Bornsche Theorie beruht, wie oben (S. 222) dargelegt, darauf, daß die Lösungsmittel Dipolflüssigkeiten sind, die durch die Ladungen der Ionen in der Nähe stark polarisiert werden und dadurch dem Wandern der Ionen einen Widerstand entgegensetzen. Das Wesen dieses Widerstandes erkennt man am besten durch folgenden von M. Born angegebenen Versuch: Wenn eine Dipolflüssigkeit in ein elektrostatisches Drehfeld hineingebracht wird, so werden die Dipole stets bestrebt sein, sich in die Richtung des Feldes zu stellen; aber infolge der inneren Reibung der Flüssigkeit werden sie gegen die Feldrichtung etwas zurückbleiben, wodurch ein Drehmoment entsteht, das die Flüssigkeit in Rotation versetzt. Ganz ähnliche Drehwirkungen müssen die wandernden Ionen auf die Dipole der umgebenden Flüssigkeit ausüben; sie geben dadurch Energie an diese ab und werden gebremst. Zweck einer experimentellen Arbeit von P. Lertes[1]) war es nun, den angegebenen Rotationseffekt bei einer Reihe von Dipolflüssigkeiten direkt nachzuweisen und dadurch die Bornsche Theorie der Ionenbeweglichkeit auf eine sichere Grundlage zu stellen.

---

[1]) P. Lertes, Zeitschr. f. Phys. 4 (1921), 315 und 6 (1921), 56.

Aus den Bornschen Formeln ergibt sich, daß eine Dipolflüssigkeitskugel in einem elektrostatischen Drehfeld ein Drehmoment erfahren muß von der Größe

$$L = E^2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot \omega \cdot \eta \cdot \left(\frac{M}{kT}\right)^2.$$

Hierin bedeutet E die Feldstärke, R den Radius der Kugel, ω die Kreisfrequenz des Drehfeldes, η die Reibungskonstante der Flüssigkeit, M das Dipolmoment, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur. Dieser Rotationseffekt kann nur bei ganz hochfrequenten Drehfeldern in meßbarer Größe in Erscheinung treten. Zudem zeigte es sich, daß der Effekt noch von einem ähnlichen Rotationseffekt überlagert wird, der im wesentlichen auf die Leitfähigkeit der Flüssigkeiten zurückzuführen ist, und der besonders bei den niederen Frequenzen sehr viel größer ist als jener. Zuerst wurde dieser Nebeneffekt genauer untersucht. Es zeigte sich, daß er entsprechend einer früher von Lampa aufgestellten, und von P. Lertes erweiterten Theorie mit steigender Frequenz des Drehfeldes zuerst linear zunimmt, und nach Erreichen eines Maximums hyperbolisch abfällt. Die Lage des Maximums und die Größe des Effektes ergeben sich als eine Funktion der Dielektrizitätskonstanten und der Leitfähigkeit. Bei den hohen Frequenzen wird dieser Leitfähigkeitseffekt immer kleiner, während der Bornsche Effekt mit steigender Frequenz linear zunimmt. Hierdurch war es auch möglich, den Leitfähigkeitseffekt von dem Bornschen Effekt bei sehr hohen Drehfeldfrequenzen vollkommen zu trennen, und so vor allem zu entscheiden, welche Flüssigkeiten Dipole haben und welche nicht. Die Versuchsanordnung war so getroffen, daß die zu untersuchenden Flüssigkeiten in einer Glaskugel an einem 105 cm langen und 0,06 mm dicken Phosphorbronzedraht hängend in ein elektrostatisches Drehfeld hineingebracht wurden. Ein kleiner Spiegel war, starr mit der Kugel verbunden, an dem Aufhängesystem angebracht, um die Messung der Drehwinkel mit Fernrohr und Skala zu ermöglichen. Das Drehfeld bestand aus zwei rechtwinklig zueinander stehenden Plattenpaaren aus Zinkblech, an welche zwei um 90^0 in der Phase verschobene Wechselspannungen geführt wurden. Zur Erzeugung der phasenverschobenen, sinusförmigen Wechselspannungen wurden die modernen in der drahtlosen Telegraphie gebräuchlichen Glühkathodenröhrensender benutzt. Es konnten auf diese Weise Dreh-

felder bis zu der Umlaufsfrequenz von $4{,}48 \cdot 10^8$ in der Sekunde erzielt werden.

Die untersuchten Flüssigkeiten waren folgende: Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, destilliertes Wasser, Leitungswasser, Äthyläther, Aceton, Toluol, Nitrobenzol, Glyzerin, Benzol und Petroleum.

Die Untersuchung wurde ausgeführt bei Drehfeldfrequenzen von $3 \cdot 10^2$ bis $4{,}48 \cdot 10^8$. Es zeigte sich nun, daß der beobachtete Rotationseffekt zuerst mit steigender Frequenz linear zunimmt und dann nach Erreichen eines Maximums wieder abnimmt entsprechend der Leitfähigkeitstheorie. In diesem ersten Frequenzgebiet ist also die Leitfähigkeit der Flüssigkeit allein maßgebend für das auftretende Drehmoment. Geht man dann mit der Drehfeldfrequenz noch weiter in die Höhe, so zeigt sich ein fundamentaler Unterschied zwischen Dipolflüssigkeiten und solchen, die keine Dipole haben. Bei den Dipolflüssigkeiten nimmt der Rotationseffekt nach Erreichen eines Minimums wieder zu, während er bei den anderen Flüssigkeiten dauernd abnimmt und schließlich so klein wird, daß er nicht mehr gemessen werden kann. Wie die Untersuchungen zeigten, ist bei den höchsten Frequenzen der Leitfähigkeitseffekt auch bei den Dipolflüssigkeiten verschwindend klein gegenüber dem Dipoleffekt. Ferner zeigte es sich, daß der Effekt um so größer ist, je größer die Reibungskonstante der Flüssigkeit ist. Dies konnte besonders gut bei Glyzerin beobachtet werden, welches bei der großen Reibungskonstanten gegenüber den anderen Dipolflüssigkeiten auch den größten Effekt zeigte, wie es die Bornsche Theorie verlangt. Benzol, das auch nach seiner chemischen Konstitution keine Dipole haben kann, zeigte auch nicht den Bornschen Effekt. Aus den quantitativ gemessenen Drehmomenten lassen sich einerseits, wenn man die Reibungskoeffizienten kennt, nach der Bornschen Formel die Dipolmomente berechnen, oder aber wenn man die auf Grund anderer Messungen bekannten Dipolmomente einsetzt, die molekularen Reibungskonstanten bestimmen. Die Tabelle zeigt den Vergleich zwischen der Bornschen Theorie und dem Experiment für einige Flüssigkeiten. In Spalte 2 bedeuten ω_1 ω_2 ω_3 die Drehfeldfrequenzen $4{,}62 \cdot 10^7$; $1{,}75 \cdot 10^8$; $4{,}48 \cdot 10^8$.

Spalte 3 enthält den beobachteten Rotationseffekt. Spalte 4 den berechneten. Spalte 5 die beobachteten Dipolmomente und Spalte 6 die von Debye aus der Temperaturabhängigkeit der

1	2	3	4	5	6	7	8
Flüssigkeiten	Frequenzen	Dipol-rotationseffekt		Dipolmomente		Reibungskoeffizient	
		Beobachtet	Berechnet	Beobachtet	Nach Debye	Beobachtet	Nach Landolt-Börnstein
Äthylalkohol	ω_1	$1{,}00 \cdot 10^{-2}$	$6{,}90 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
	ω_2	$4{,}10 \cdot 10^{-2}$	$2{,}61 \cdot 10^{-2}$	$5{,}3 \cdot 10^{-19}$	$4{,}3 \cdot 10^{-19}$	0,015 32	0,012 43
	ω_3	$1{,}05 \cdot 10^{-1}$	$6{,}68 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
Dest. Wasser	ω_1	$1{,}76 \cdot 10^{-2}$	$1{,}05 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
	ω_2	$5{,}99 \cdot 10^{-2}$	$3{,}96 \cdot 10^{-2}$	$7{,}4 \cdot 10^{-19}$	$5{,}9 \cdot 10^{-19}$	0,013 52	0,010 78
	ω_3	$1{,}85\ 10^{-1}$	$1{,}01 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—
Äthyläther	ω_1	$3{,}22 \cdot 10^{-2}$	$2{,}74 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
	ω_2	$1{,}29 \cdot 10^{-1}$	$1{,}04 \cdot 10^{-1}$	$12{,}7 \cdot 10^{-19}$	$11{,}8 \cdot 10^{-19}$	0,007 12	0,006 61
	ω_3	$3{,}21 \cdot 10^{-1}$	$2{,}65 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—
Toluol	ω_1	—	—	—	—	—	—
	ω_2	$2{,}74 \cdot 10^{-2}$	$1{,}80 \cdot 10^{-2}$	$6{,}3 \cdot 10^{-19}$	$5{,}1 \cdot 10^{-19}$	0,007 53	0,006 10
	ω_3	$7{,}34 \cdot 10^{-2}$	$4{,}61 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
Amylalkohol	ω_1	$1{,}46 \cdot 10^{-1}$	$1{,}03 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—
	ω_2	$5{,}14 \cdot 10^{-1}$	$3{,}88 \cdot 10^{-1}$	$8{,}9 \cdot 10^{-19}$	$7{,}9 \cdot 10^{-19}$	0,061 48	0,055 58
	ω_3	1,25.	$9{,}94 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—
Nitrobenzol	ω_1	$2{,}65 \cdot 10^{-2}$	$1{,}98 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
	ω_2	$1{,}16 \cdot 10^{-1}$	$7{,}49 \cdot 10^{-2}$	$7{,}1 \cdot 10^{-19}$	$5{,}7 \cdot 10^{-19}$	0,026 09	0,020 95
	ω_3	$3{,}47 \cdot 10^{-1}$	$1{,}92 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	
Glyzerin	ω_1	$4{,}93 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—	—
	ω_2	—	—	$2{,}8 \cdot 10^{-19}$	—	—	0,94
	ω_3	5,61	—	—	—	—	—

Dielektrizitätskonstanten berechneten. Spalte 7 die unter Zugrundelegung der Debyeschen Dipolmomente berechneten Reibungskoeffizienten und Spalte 8 die Reibungskoeffizienten nach den Tabellen von Landolt-Börnstein. Auch die quantitative Übereinstimmung ist also innerhalb der Fehlergrenzen von etwa 20% als gut zu bezeichnen. Die Untersuchung hat also gezeigt, daß der von Born vorausgesagte Effekt tatsächlich vorhanden ist, und daß demnach auch seine Theorie auf einer sicheren Grundlage steht. Zurzeit sind noch systematische Untersuchungen im Gange, die es ermöglichen werden zu entscheiden, ob die gewöhnliche Reibungskonstante auch gleich ist der molekularen Reibung, wie sie für die Dipole maßgebend ist.

Die Hydratation der elektrolytischen Ionen.

Überblickt man die sehr zahlreichen Arbeiten[1]) über die „Hydratation" der Ionen, so kann man sich des Gedankens nicht erwehren, daß unter diesem Namen recht verschiedene Erscheinungen (auch Ansichten) beschrieben werden. Ein Teil gipfelt in der Frage, ob und inwieweit bei kristallwasserhaltigen Stoffen der Kristallwassergehalt in den Lösungen weiter existiert. In diesem Sinne wird die Hydrattheorie zu einem Problem der chemischen Konstitutionslehre. Ganz besonders ist dies im Hinblick auf die Auffassung Werners über die komplexen anorganischen Salze der Fall, die durch die Koordinationslehre erklärt werden. Hier findet man in der Tat alle möglichen Übergänge von Substituenten bis zu den reinen Hydraten vor. Beispielsweise lassen sich in dem Hexamminchromichlorid $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ alle Ammoniake der Reihe nach durch ein Mol Wasser ersetzen. Man erhält eine Aufeinanderfolge von wohldefinierten Salzen, Aquopentamminchromichlorid, Diaquotetramminchromichlorid, das folgende Salz mit 5 Mol Wasser und 1 Mol NH_3 fehlt, als letztes Glied wird von der Koordinationslehre das kristallwasserhaltige Salz $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in der Form $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ als Hexaquochromichlorid aufgefaßt. Es wird nun vielfach angenommen, daß solche kristallwasserhaltige Verbindungen ohne weiteres in den Lösungen fortbestehen, ja, daß die solcherart von der Koordinationslehre geforderten Ionenhydrate geradezu die Ursache der elektrolytischen Dissoziation seien. Ohne Zweifel sind diese Gedanken sehr beachtenswert, sie dürfen nur nicht dazu führen, die Probleme der Hydratation und der elektrolytischen Dissoziation damit als erlegt zu betrachten. Im flüssigen Zustande der Lösung zeigt schon eine

[1]) Eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur findet man bei W. Washburn, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik 5 (1908), 493; 6 (1909), 69; ferner bei H. Remy, Zeitschr. f. phys. Chem. 89 (1915), 467 und bei W. Nernst, 8./10. Aufl., Stuttgart 1921., S. 440, (bearbeitet von Riesenfeld. Vgl. ferner H. Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem. 40 (1902), 185; R. Abegg, Zeitschr. f. phys. Chem. 41 (1902), 276; Harry C. Jones; Zeitschr. f. phys. Chem. 46 (1904), 571; Hydrates in aqueous solutions. Washington 1907; W. R. Bousfield, Zeitschr. f. phys. Chem. 53 (1905), 259; Riesenfeld und Remy (vgl. oben bei Remy); Dhar, Zeitschr. f. Elektrochem. 20 (1914), 57; Riesenfeld und B. Reinhold, Zeitschr. f. phys. Chem. 66 (1909), 672; Buschböck, Zeitschr. f. phys. Chem. 55 (1906), 563.

ganze Anzahl komplexer Salze an einzelnen Komponenten sehr ausgeprägte Dissoziationserscheinungen. Natürlich gibt es auch sehr beständige unter ihnen. Es sind daher die neueren Untersuchungen über die Dissoziationsspannungen der Ammoniake von H. Biltz sehr zu begrüßen, wenn sie sich auch vorläufig nur auf das Gleichgewicht mit der Gasphase beziehen. Für die Endglieder, also für die „Hydrate", dürften diese Verhältnisse mindestens ähnlich liegen. Weiter ist von diesem ursprünglichen Gedanken noch seine völlige Verallgemeinerung zu unterscheiden, wonach nun alle Elektrolyte in Lösung Ionenhydrate bilden sollen. Einesteils sind doch nicht alle Salze kristallwasserhaltig, und demgemäß bedeutet die Annahme, daß nun alle Ionen sich nach Koordinationsverhältnissen in Lösung mit einer bestimmten Zahl von Molekeln des Lösungsmittels umgeben sollen, eine außerordentliche Erweiterung des Analogiebegriffes, deren man sich mindestens jederzeit bewußt bleiben müßte. Die ganze hier zutage tretende Denkweise verlegt das Rätsel der elektrolytischen Lösungen in das Rätsel der chemischen Verwandtschaft und zwar in einer Form, die bei seiner Erklärung auf Grund der Elektronik und Atomstruktur die Anwendung rein elektrostatischer Betrachtungen vorwegnimmt und fordert. Gerade dies ist aber das Problem und nicht die Lösung der schwebenden Angelegenheit. Die Frage: welches ist die Wechselwirkung zwischen dem elementaren Ion und dem Lösungsmittel, welche zur Bildung und dauernden Erhaltung eines solchen Komplexes in der Lösung führen sollte? ist damit nicht aus der Welt geschafft. Mit der Annahme einer bloßen Anlagerung von Wassermolekeln an das Ion durch irgendwelche Anziehungskräfte ist das Problem der Wechselwirkung des Ions mit den thermischen Molekularbewegungen der Molekeln des Lösungsmittels, wobei es sich gleichzeitig in einem elektrischen Felde befindet, noch nicht erledigt.

An die Verallgemeinerung der Analogie mit den komplexen Salzen schließt sich dann eine zweite Gruppe von Vorstellungen über Ionenhydrate an, welche wie diese darin besteht, daß überhaupt jedes elektrisch geladene Körperchen sich im Lösungsmittel mit einer „Hülle" desselben umgeben müsse. Auch bei dieser Gruppe von Vorstellungen soll das Wesen der elektrolytischen Dissoziation durch diese Anlagerung von Hüllen verstanden werden können. Demgegenüber ist zu bemerken, daß auch damit der Kernpunkt der Frage nicht getroffen ist. Dieser liegt vielmehr

nach wie vor in den Stabilitätsbedingungen für ein solches Gebilde. Daß sich die Dipole eines Lösungsmittels zur elektrischen Ladung eines Ions hindrehen, und daß sie ferner von ihm eine gewaltige Anziehung, insbesondere in der ersten Schicht erfahren, sagt uns die elektrische Theorie, aber damit ist die Frage nicht erledigt, wie sich ein solches System in bezug auf alle übrigen Einwirkungen verhält, und ob wir es im Bilde eines von einer Wasserhülle umgebenen Ions fixieren dürfen. Ein weiterer Übelstand dieses rein statischen Bildes besteht darin, daß die Wasserhülle in gleicher Weise Schuld sein soll, an den Abweichungen von den idealen osmotischen Gesetzen, an den Unstimmigkeiten des Massenwirkungsgesetzes bei den starken Elektrolyten usw., und womöglich soll diese Hülle ihre Masse konstant erhalten bei den Erscheinungen des osmotischen Druckes, bei der inneren Reibung, bei der Wanderung des Ions im Potentialgefälle u. a. m., trotzdem das Ion bei all diesen Beanspruchungen ganz verschiedenen Kräftewirkungen unterliegt. Bereits Heydweiller[1]) hat hierauf in aller Schärfe hingewiesen, wobei er seine ausgedehnten Untersuchungen über die Eigenschaften der Ionen in Lösungen zugrunde legte. Daß die Umkehrung der Wanderungsgeschwindigkeit der Alkalimetallionen nicht durch Hydratation erklärt werden kann, hat Heydweiller bereits 1912 ausgesprochen (siehe S. 229). Ferner wendet sich dieser Forscher auf Grund seiner Untersuchungen über den „Dichtemodul" der Ionen, d. h. den additiven Anteil der einzelnen Ionen an der Dichteänderung der Lösung, gegenüber reinem Wasser, in welchem kein Elektrolyt gelöst ist, ganz entschieden gegen die Annahme von Wasserhüllen. Seine Untersuchungen führen vielmehr zu dem Schluß, daß, wenn man die Änderungen der physikalischen Eigenschaften, der Dichte usw. bei der Ionisation auf Hydratation zurückführt, sich berechnen läßt, daß eine Bindung von durchschnittlich etwa 3 bis 4 Wassermolekeln durch ein Ion ausreichen würde, um die beobachteten Änderungen der Dichte, der Lichtbrechung und der spez. Wärmen bei der Ionisation hervorzubringen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat P. Walden[2]), (S. 211), eine ganz besondere Schwierigkeit der Theorie der „Hülle"

---

[1]) A. Heydweiller (siehe das Zitat auf S. 229), ferner Ann. d. Phys. [4] 37 (1912), 739 u. a.

[2]) P. Walden, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 113 (1920) 85.

aufgezeigt, indem er fand, daß unter Beibehaltung dieses Bildes, bei nichtwässerigen Lösungen die „Hydratation" (Solvation, „Hülle"), noch sehr viel größer sein müßte, als in Wasser als Lösungsmittel.

Weiter findet man diese Erkenntnis in den Arbeiten von Hevesy[1]) hervortreten, in denen gerade dieser Forscher zunächst noch von dem Bilde der „Hüllen" ausgeht. Indem er nämlich den Zusammenhang der Hülle mit dem Oberflächenpotential festzustellen sucht, das er zu etwa 70 Millivolt berechnet, findet er, daß nur kleine Ionen sich hydratisieren können, indem sie durch Anlagerung dem Bestreben nach Vergrößerung ihrer Oberfläche Rechnung tragen. Die größeren organischen Ionen findet er ohne Hülle. Damit ist schon der Gedanke, daß die Hülle die Ursache der elektrolytischen Dissoziation ist, beseitigt. Die gleiche Einsicht erhalten wir aber bei Betrachtung aller jener Arbeiten, die unter Verzicht auf jegliches Bild aus der Hydratationstheorie, von vornherein auf die Erforschung der Wechselwirkung von Ion und Lösungsmittel ausgehen. In der Arbeit von Kjellin (S. 107 u. 115), wird gefunden, daß die elektrostatischen zwischen den Ionen, bzw. den die dissoziierenden Molekeln bildenden Atome, wirkenden Kräfte im elektrischen Felde so wirken müssen, daß sie zwischen sich ein Medium von höherer Dielektrizitätskonstante einzuschieben bestrebt sind, und die Stärke dieser Wirkung hängt von der Stärke des bereits gebildeten elektrostatischen Feldes ab. Hierdurch ist die Ursache der elektrolytischen Dissoziation unmittelbar auf die Wirkung elektrischer Kräfte zurückgeführt, ob diese Wirkung im Bilde einer „Hülle" beschrieben werden kann, ist Nebensache und völlig eine zweite Frage. Weiter bemerken wir aber beim Vergleich der Arbeiten von Milner (S. 107 u. 116) und P. Hertz (S. 163), ferner in den Arbeiten von Ghosh (S. 192), daß die Wirkung des elektrostatischen Feldes auf die Ionen für die Erscheinungen des osmotischen Druckes eine völlig andere ist, als für die Erscheinung der Beweglichkeit und des Leitvermögens, demgemäß ist es ausgeschlossen, daß, wenn wir uns diese Wirkung unter dem Bilde einer „Hülle" vorstellen wollen, dieses Bild unverändert durch die verschiedenen Erscheinungen hindurch beibehalten werden könnte. Die Theorie der elektrodynamischen Ionenbeweglichkeit (S. 221) mit der Drehung der Dipole des Lösungsmittels, von

[1]) G. von Hevesy, Jahrb. d. Radioaktivität 12 (1914), 419; 13 (1916), 273; ferner Kolloid.-Zeitschr. 21 (1917), 129.

denen die erste Schicht außerordentlich stark angezogen wird, gibt uns die Möglichkeit, uns dies unter dem Bilde der „Hülle" vorzustellen. Aber bei genauerer Betrachtung zeigt sich, daß der „Hülleneffekt" gar nicht in der Beeinflussung des Widerstandes gegen die Bewegung des Ions zum Ausdruck kommt, sondern in dem Zurückbleiben der Drehungen bei der Bewegung des Ions infolge der inneren Reibung der Dipole liegt, er befindet sich also im Lösungsmittel, und sitzt nicht am Ion.

Es ist mehr als wahrscheinlich, daß, je eingehender sich die elektrischen Theorien der Ionen entwickeln werden, desto weniger wird das Bild der „Hüllen" uns nützlich sein. Zunächst wird es bei der Beschreibung der Wanderung der Ionen fehlen, weil wir hier die Wechselwirkung bereits in deutlicherer Weise übersehen können. Bei den osmotischen Erscheinungen wird es vielleicht teilweise verbleiben, wenn wir nicht auch hier die Wechselwirkung besser erfassen können.

Es wird nützlich sein, festzustellen, bei welchen Erscheinungen die rein statisch aufgefaßte Wasserhülle nicht gefunden wird. Nicht gefunden wird die Wasserhülle bei den Untersuchungen über den Einfluß des elektrostatischen Feldes auf die Molekularbewegung der Ionen in Lösung und mit ihm auf die Größe des osmotischen Druckes (Milner). Nicht gefunden wird die Wasserhülle bei den Untersuchungen über den Einfluß des elektrostatischen Feldes auf die Ionenbeweglichkeit (P. Hertz). Nicht gefunden wird die Wasserhülle bei den Untersuchungen über den Einfluß der Ladung auf die Ionenbeweglichkeit (Theorie der elektrodynamischen Ionenbeweglichkeit, Born). Nicht gefunden wird die Wasserhülle bei den Untersuchungen über die hydrodynamische Ionenbeweglichkeit in dem Vergleiche zwischen Ionenbeweglichkeit und Raumerfüllung (Lorenz). Alle diese Arbeiten müssen dies Bild nicht gerade ablehnen, aber sie brauchen es nicht, es ist unnötig, insbesondere ist es dort unnötig, wo es bisher am meisten verwendet wurde, nämlich bei der Erklärung der Wanderung der Alkalimetallionen (Born und Lorenz). Was nun die auf S. 229 Anm. 1 aufgeworfene Frage anbelangt, warum man sich nicht entschließen soll, den Alkalimetallionen die den Atomanzahlen 17, 12 und 3 entsprechenden Wassermolekeln als Hydratationswasser zuzuordnen, so lassen sich hierauf folgende Antworten erteilen. Erstens würde man hierdurch anerkennen, daß die Formel von Stokes bis zu so kleinen Gebilden, wie solche

von der Atomanzahl 3 sind, ja bis zur Atomanzahl 1 ($Cs^{\cdot}$ und $Rb^{\cdot}$) anwendbar ist, was aber wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Zweitens würde man damit anerkennen, daß es auf dem Gebiete der Ionenwanderung ein rein hydrodynamisches Gesetz gibt (die Formel von Stokes), bei welchem das elektrostatische Feld der Ionen keinerlei Einfluß übt, während man eben dabei ist (vgl. z. B. die Theorien von Ghosh, Hertz, Milner), diesem elektrischen Felde eine wichtige Rolle bei den anderen Erscheinungen der Elektrolyte, wie osmotischer Druck, Leitvermögen u. a. zuzuschreiben, was also ein Widerspruch wäre. Drittens würde man sich des Vorteils begeben, daß eine Theorie der Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoffe und dem Lösungsmittel, vor einer rein statischen Theorie chemischer Erscheinungen voraus hat. Mit letzterer werden die Problemstellungen glatt abgeschnitten. Chemie und Physik sind reinlich voneinander geschieden, während erstere einen Versuch darstellt, sie dynamisch miteinander zu verknüpfen. — Hingegen ist zuzugeben, daß es nur wünschenswert sein kann, die Folgerungen aus der Theorie der elektrodynamischen Wanderung anderweitig zu bestätigen. In dieser Hinsicht ist es interessant, daß Niels Bjerrum[1]), der diese Frage vom Standpunkte der Hydratationstheorie untersucht hat, ebenfalls zu dem Ergebnis kommt, daß dem Kaliumion kein Hydratationswasser zugesprochen werden könne, während er beim Wasserstoffion und Chlorion solches findet.

Es muß aber betont werden, daß bei dem Vergleiche zwischen Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit eine ganze Reihe von Unstimmigkeiten übrig bleiben (S. 74 u. fgde.). Beispielsweise liegen die Wanderungsgeschwindigkeiten der zweiwertigen organischen Anionen (Oxalsäurereihe) und eine Reihe von anderen (Arsinsäureionen) nicht zwischen den von der Raumerfüllung geforderten Grenzen, sondern sind so beschaffen, daß sie zu langsam sind, also so, als ob das Ion größer wäre, als man erwartet. Eine Überschlagsrechnung ergibt für diese Fälle, daß eine Wasserhülle vorausgesetzt werden kann. Bringt man von dem nach der beobachteten Wanderungsgeschwindigkeit nach der Formel von Stokes berechneten Radius den Durchmesser einer Wassermolekel in Abzug, so wird erreicht, daß die Raumerfüllungszahl in die erlaubten Grenzen fällt. Aber wird es nicht vielmehr zweckmäßig sein, auch hier zu versuchen,

[1]) Niels Bjerrum, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 109 (1920), 275.

etwas tiefer in das Wesen dieser Erscheinung einzudringen? Dieser Gedanke liegt um so näher, als die Tatsache vorliegt, daß die Unstimmigkeiten, je kleiner die Ionen werden, um so deutlicher nach beiden Richtungen ausschlagen, während die Wasserhülle doch nur den Fall zu langsamer Wanderung in Ordnung bringt, nicht aber den zu schneller! Beispielsweise weisen die einfachen anorganischen Anionen (NO_3', JO_3' usw.) von 30 betrachteten Fällen zu 70% Raumerfüllungszahlen auf, welche normal in die erlaubten Grenzen fallen. Die fehlenden 30% sind unstimmig, aber nach beiden Seiten hin. Ein Teil dieser Ionen wandert „zu langsam", ein anderer „zu schnell". Die stimmenden 70% wären also ohne Hülle, von den 30% wären einige mit Hülle, wie sind aber die „zu schnell" wandernden beschaffen? In einem noch anderen Sinne wird der Ausdruck Hydratation in einigen neueren Arbeiten von Born und Fajans gebraucht.[1]) Diese Forscher berechnen nämlich gemäß der Bornschen Theorie der Raumgitterenergien die Arbeit, die erforderlich ist, um beispielsweise die Ionen des Chlornatriums aus dem Kochsalzgitter in wässerige Lösung zu schaffen. Derjenige Teil der in einem Kreisprozesse berechneten Arbeit, der sich auf die Auflösung der Ionen im Wasser bezieht, wird in diesen Untersuchungen als Hydratationswärme bezeichnet. In ähnlicher Weise verfährt Fajans bei dem Übergang der Ionen $H^{\cdot}$ und Cl' aus dem Ionisationszustande im Gase zu demjenigen in Wasser. Im Zusammenhang mit den Löslichkeitserscheinungen spricht Fajans neuerdings[2]) im Anschluß an einen zuerst von H. Freundlich gebrauchten Ausdruck von der „hydrophilen" Wirkung der Ionen. Daß es sich hierbei um die Auffassung handelt, „daß zwischen einem Lösungsmittel und den darin gelösten Ionen eine nähere Wechselwirkung besteht" (Fajans), geht klar aus den Arbeiten hervor.

Von den bisher besprochenen Gegenständen der Hydratation müssen scharf gewisse Tatsachen unterschieden werden.[3]) Es sind

[1]) K. Fajans, Verh. d. d. phys. Ges. 21 (1919), 549, 709, 714. M. Born, Verh. d. d. phys. Ges. 21 (1919), 679. F. Haber, Verh. d. d. phys. Ges. 21 (1919), 750. M. Born, Zeitschr. f. Physik 1 (1920), 45. K. Fajans und K. Sachtleben, Zeitschr. f. Elektrochem. 27 (1921).

[2]) K. Fajans, Die Naturwissenschaften 9 (1921), 729.

[3]) Vgl. hierüber insbesondere den oben (S. 234, Anm. 1) erwähnten Abschnitt über Hydratation von Riesenfeld in Nernsts theoretischer Chemie. Hier sind diese Tatsachen ganz ausführlich wiedergegeben, so daß darauf verwiesen werden kann.

dies diejenigen, welche sich auf eine bei der Wanderung der Ionen festgestellte Mitüberführung des Lösungsmittels beziehen, wie dies in den experimentellen Arbeiten, insbesondere von Washburn, Riesenfeld und Remy zum Ausdruck kommt. Diese Forscher haben, einer Idee von Nernst folgend, dem Elektrolyten indifferente Stoffe (Zucker, Raffinose u. a.) zugefügt, und bei Überführungsversuchen die Konzentrationsunterschiede des Nichtelektrolyten in den Elektrodenräumen festgestellt. Hierbei wurden auch Volumveränderungen beobachtet (Riesenfeld), ferner wurden auch Diaphragmen aus verschiedenen Materialien, wie Gelatine gelegentlich verwendet. Auch ist hier der eingehenden Untersuchungen von Bethe[1]) zu gedenken. Ob der Einwand von A. Coehn[2]), wonach Rohrzucker im elektrischen Felde selbständig wandert, allgemein genug und im Einzelfalle hinreichend ist, um diese Versuche zu entkräften, soll dahingestellt bleiben. Es dürfte die Tatsache der Mitüberführung des Lösungsmittels bestehen bleiben. Eine ganz andere Frage ist aber die Deutung dieser Versuche.

Es ist zuzugeben, daß sich die elektrische Theorie bisher mit ihr nicht beschäftigt hat. Damit ist aber nicht gesagt, daß man sich dabei beruhigen muß, sie unter dem Bilde einer „Hülle" aufzufassen.

Der fundamentale Unterschied, der uns bei den vorstehenden Erörterungen über die Hydratation der Ionen entgegentritt, ist offenbar nichts anderes als derjenige zwischen Statik und Dynamik chemischer Gebilde. Wir brauchen uns nicht damit zu begnügen, das Gleichgewicht zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase thermodynamisch durch die Dampfspannungskurve zu beschreiben oder ein chemisches Gleichgewicht nach der Phasenregel zu erfassen, vielmehr können wir alle diese Dinge auch kinetisch zu erforschen versuchen. Mit demselben Rechte können wir die Vorstellung einer rein statischen Anlagerung der Wassermolekeln an die Ionen in Lösungen vorläufig fallen lassen und versuchen, diese Erscheinungen durch eine Wechselwirkung kinetisch zu deuten. Auf dem Gebiete des Ionenleitvermögens und teilweise auf demjenigen des osmotischen Druckes ist diese Deutung jedenfalls heute schon in hohem Grade fortgeschritten. Auf dem Ge-

[1]) A. Bethe und Th. Toropoff, Zeitschr. physikal. Chem. 88 (1914) 686; 89 (1915) 597.

[2]) A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 15 (1909), 652.

biete der Hydratation wird sie dadurch erreicht werden, daß man die Mitführung des Wassers im Sinne der Theorie der elektrodynamischen Wanderung berechnet.[1])

Die Radien der Alkalimetalle und ihrer Ionen.

Das Problem der Radien, der Atome und Ionen der Alkalimetalle, ist zu einem Teile ganz unmittelbar mit den in diesem Werke beschriebenen Gegenständen verknüpft. Schließlich hat ja die ganze Betrachtung, der Beziehung zwischen Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, mit der Berechnung der Radien der Alkalimetallionen nach der Formel von Stokes begonnen, im Sinne der ihr von Einstein beigelegten molekularkinetischen Bedeutung.[2]) Dieser erste Versuch war von allen späteren der wenigst glückliche, aber er endete schließlich, wie hier gezeigt ist, in der Unterscheidung zwischen der hydrodynamischen und elektrodynamischen Ionenwanderung. Außerdem legen uns die Raumerfüllungslehren nahe, die Volume und Radien der nicht elektrisch geladenen (neutralen) Atome der Alkalimetalle zu berechnen. Von ganz anderen Seiten her gelangt man zu diesem Problem aus der Raumgitterlehre und der Elektronik der Atomstruktur, und hier im Problem dieser Radien berühren sich diese zunächst verschiedenen Welten. Es muß daher nützlich sein, das Erreichte zusammenzustellen.[3]) Hierbei ergibt sich, daß das Problem mit Schwierigkeiten verknüpft ist, eine völlig einheitliche Lösung ist noch nicht zustande gekommen.

1. Die einfachste und sozusagen skrupelloseste Art, die Radien der neutralen (metallischen) Alkalimetallatome zu ermitteln, besteht ohne Zweifel darin, das Atomvolum sich als eine Kugel vorzustellen und aus dieser den Radius zu berechnen, oder was dasselbe ist, aus dem Atomvolum mittels der Dalton-Avogadroschen Zahl der Molekeln im Mol, das Volum eines Atoms zu berechnen, sich dies als Kugel zu denken, und hieraus den Radius zu berechnen. Die Berechnung kann auch in der folgenden Weise veranschaulicht werden. Man denke sich das Atomvolum

[1]) Anm. während der Korrektur. Diese Aufgabe habe ich kürzlich auf der Versammlung der Bunsengesellschaft in Jena mit Born verabredet. Lz.

[2]) Rich. Lorenz, 1910: Zeitschr. f. physik. Chem. 73 (1910), 252.

[3]) Vgl. auch Rich. Lorenz, Physik. Zeitschr. 2 (1920), 175; 6 (1921) 271.

als Würfel, teile diesen entsprechend der Dalton-Avogadroschen Zahl in N_0-Elementarwürfel, denke sich das Volum eines solchen Elementarwürfels nunmehr als Kugel und berechne ihren Radius. Aus diesem Grunde ist diese Methode bei der Darlegung über die Raumerfüllungszahlen durch das Stichwort „Elementarwürfel" (S. 38) gekennzeichnet. Die Raumerfüllungszahl ist $\psi = 1$ zu setzen. Die Formel, nach der diese Berechnung auszuführen ist, lautet

$$A = \frac{4}{3} \pi R_1^3 N_0 .$$

Hierin ist A das Atomvolum, R_1 der daraus abgeleitete Radius N_0 die Dalton-Avogadrosche Zahl $6{,}2 \cdot 10^{23}$. Die Formel gibt ausgewertet:

$$\underline{\varrho = 0{,}727 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{A} \cdot}$$

In der folgenden Tabelle ist diese Berechnung durchgeführt:

	Li	Na	K	Rb	Cs
A	13,09	23,71	45,46	56,18	71,02
$R_1 \cdot 10^8$ cm	1,72	2,10	2,62	2,81	3,02

Die Atomvolume sind hierbei bei möglichst tiefen Temperaturen[1]) angenommen, und aus verschiedenen Angaben kritisch ausgewählt.

2. Eine zweite ebenfalls sehr einfache Art würde darin bestehen, sich das Atomvolum der Elemente als Würfel zu denken, diesen Würfel entsprechend der Dalton-Avogadroschen Zahl in N_0-Würfelchen zu zerteilen, in jedes dieser Würfelchen die größtmöglichste Kugel sich eingelagert zu denken und von dieser Kugel den Radius zu berechnen. Dies ist das Verfahren, welches S. 66 unter dem Stichwort „Kubische Packung" beschrieben ist. Setzt man das Volum der eingeschriebenen Kugel ins Verhältnis zu dem Elementarwürfel, oder die Summe der Kugelvolume zu dem Atomvolum, so erhält man die S. 67 u. 38 angeführte „Raumerfüllungszahl" $\psi = 0{,}53$ der kubischen Packung.

Entsprechend obiger Formel ist also zu setzen:

$$\varrho = 0{,}727 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{\psi_0 A} .$$

---

[1]) Vgl. auch Rich. Lorenz und W. Herz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 117 (1921), 267.

Die hieraus sich berechnenden Zahlen für $\psi = 0{,}52$ sind

	Li	Na	K	Rb	Cs
$R_3 . 10^8$ cm	1,38	1,69	2,10	2,26	2,42

3. Ein weiterer Schritt würde darin bestehen, bei der Berechnung der Radien der Alkalimetalle eine der Molekularkinetik entsprechende Raumerfüllungszahl zugrunde zu legen. Hierzu müßte man wissen, ob die Alkalimetalle den Gesetzen der übereinstimmenden Zustände gehorchen. Dies ist nicht völlig erfüllt. Zwar ergibt sich bei ihnen ein konstantes Verhältnis zwischen Schmelzpunkt und Siedepunkt in abs. Zählung[1]), wie dies das Gesetz der übereinstimmenden Zustände fordert, aber der Wert dieses Verhältnisses ist bei den Alkalimetallen abweichend von allen übrigen. Der normale Wert des Verhältnisses ist 0,68 (S. 23). Dieser Wert wird auch für eine ganze Reihe von Elementen, auch Metallen wiedergefunden, für Alkalimetalle beträgt er jedoch im Mittel nur 0,31. Leider läßt sich nicht feststellen, ob diese Unregelmäßigkeit auch auf die Volumverhältnisse Einfluß hat. Lediglich bei Na stehen zwei diesbezüglich vergleichbare Dichtebestimmungen zur Verfügung.[2]) Die Dichte des flüssigen Natriums bei Siedetemperatur beträgt 0,7414, diejenige des festen bei $-188°$ aber 1,0066, dies ergibt ein Verhältnis von 0,736. Das normale Verhältnis ist (S. 29) 0,709. In den Volumverhältnissen ist Na also auf keinen Fall besonders unregelmäßig, man kann sich daher doch an den Gedanken gewöhnen, auch die Alkalimetalle in erster Annäherung im Sinne der Gesetze der übereinstimmenden Zustände zu behandeln. Demgemäß wären die Raumerfüllungszahlen

$$0{,}25 < \psi_0 < 0{,}74$$

einzuführen (S. 39). Für die kubische Packung gilt $\psi_0 = 0{,}53$, und der allgemeine Mittelwert der meisten Stoffe ist $\psi_0 = 0{,}47$ (S. 39).

Das gesuchte Ionenvolum und der Ionenradius ist also

$$\Phi = \psi_0 A = \tfrac{4}{3}\pi R_3^3 N_0 .$$

Unter Zugrundelegung der schon berechneten Werte von R_1 ist dann

$$R_3 = R_1 \sqrt[3]{\psi_0} .$$

---

[1]) Zusammengestellt bei W. Herz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 1.

[2]) Landolt-Börnstein, Tabellen. 4. Aufl. (1912). Tab. 64 u. S. 165.

Nachfolgende Tabelle enthält diese Radien für die beiden Grenzen der Raumerfüllung

		Li	Na	K	Rb	Cs	
untere Grenze	$R_3 \cdot 10^8$	1,08	1,32	1,65	1,77	1,90	$\varphi_0=0{,}25$; $\sqrt[3]{\varphi_0}=0{,}63$;
obere Grenze	$R_3 \cdot 10^8$	1,55	1,90	2,37	2,54	2,73	$\varphi_0=0{,}74$; $\sqrt[3]{\varphi_0}=0{,}904$.

Die „kubische Packung", die unter 2. vorhin behandelt wurde, liegt zwischen diesen Werten.

4. Ein weiterer Weg der Berechnung der Radien der Alkalimetallatome führt über das Experiment. Sie lassen sich mittels der Formel von Stokes aus den Diffusionskoeffizienten dieser Metalle in Quecksilber ermitteln, sofern man diese Formel auf diese Erscheinung für anwendbar hält (vgl. S. 206). Die Diffusion von Alkalimetallen in Quecksilber ist von Meyer und Wogau[1]) gemessen, die Berechnung geschieht nach der Formel (siehe S. 9)

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta\varrho N_0},$$

worin ϱ den Radius, D den Diffusionskoeffizienten bedeutet.

Die Formel ergibt ausgewertet

$$\varrho = 7{,}23 \cdot 10^{-18} \frac{T}{D \cdot \eta} \text{ cm}.$$

Es ergibt sich folgende Tabelle[2]) unter Benutzung der Diffusionskoeffizienten D in $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ (S. 206)

	Li[3])	Na	K	Rb	Cs	
t	8,1	9,6	10,5	7,3	7,3	
$D \cdot 10^6$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$	8,33	7,41	6,02	5,32	5,21	
$R_4 \cdot 10^8$ cm	1,57	1,62	2,01	2,26	2,30	
φ_4	0,77	0,46	0,45	0,52	0,45	Mittel=0,53.

An dieser Berechnungsweise erlebt man die äußerst belangreiche Tatsache, daß die aus der Diffusion in Quecksilber

---

[1]) Max von Wogau, Inaug. Dissert. Freiburg i. B. 1907. S. 37. Tab. 20. Spalte 4.

[2]) Rich. Lorenz, Physik. Zeitschr. 2 (1920), 175.

[3]) In der soeben angeführten Abh. war mit der S. 206 in Tabelle 32 enthaltenen Zahl 7,63 für $D^6 \cdot 10$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ gerechnet worden. Entsprechend S. 206 Anm. 1 wurde mit dem oben angegebenen Werte gerechnet.

sich berechnenden Radien der Alkalimetallatome zwischen diejenigen fallen, welche durch die Raumerfüllungsgrenzen (vorhergehende Berechnung, siehe S. 245) gezogen sind. Das beweist also, daß die Alkalimetallatome im Quecksilber hydrodynamisch wandern (S. 197), und daß die Formel von Stokes darauf anwendbar ist. Ja noch mehr: berechnet man aus den Diffusionsradien die sich ergebenden Raumerfüllungszahlen, was hier leicht mittels der Formel

$$\frac{R_4^3}{R_3^3} = \psi$$

geschehen kann, so ergeben sich die in der Tabelle unter ψ_4 eingetragenen Werte. Der Mittelwert ist

$$\psi_4 = 0{,}53.$$

Dies ist aber, wie wir vorhin bereits angemerkt haben (S. 244), die Raumerfüllung der kubischen Packung ($\psi = 0{,}53$), und entspricht also der Tatsache der regulären Kristallisation der Metalle. Man hat hier also eine sehr bemerkenswerte Übereinstimmung der in diesem Werke dargelegten Beziehungen auch bei den Alkalimetallen vor sich. Die Diffusionsradien dürften mit ziemlicher Sicherheit als die Radien der freien Alkalimetallatome angesehen werden.

5. Geht man nun zu den Ionen der Alkalimetalle über, so ist zunächst vom Standpunkte der Elektronentheorie zu bemerken, daß diese, um positiv geladen zu sein, ein Elektron verloren haben. Wenn man annehmen könnte, daß hierbei einfach das Volum der Bahnen des um den Kern kreisenden Elektrons verloren geht, so müßten demgemäß die Radien der Ionen kleiner sein als R_4. Wenn die Atomtheorie uns die Mittel an die Hand gäbe, das Volum dieser Bahnen zu berechnen, so müßte sich ein Wert für die Radien der Ionen auf diesem Wege berechnen lassen. Weiter könnte aber elektronentheoretisch diese Angelegenheit so beschaffen sein, daß durch die Wegnahme des Elektrons eine Vergrößerung des Kernes eintritt, und es entsteht dann die weitere Frage, ob die Theorie imstande ist, auch diese in Rechnung zu setzen. Auf alle Fälle würde diese Berechnungsart zu Werten der Alkalimetallionen führen, die wir provisorisch mit R_5 bezeichnen wollen. In dieser Hinsicht liegt eine Betrachtung von Kossel[1]) vor. Hier kommt dieser Forscher

[1]) W. Kossel, Bemerkungen über Atomkräfte. Physik. Zeitschr. 1 (1920), 395. Siehe daselbst S. 412.

zu dem Ergebnis, daß die K'-Ionen des K-Metalles mit dem Volum, das sie in KCl beanspruchen, weniger als die Hälfte des gesamten Metallvolums beanspruchen. Da nun, wie wir in Berechnung 4 gesehen haben, die Atome der Alkalimetalle eine Raumerfüllung von nur etwas mehr als die Hälfte des Gesamtvolums ($\psi = 0{,}54$) der Metalle besitzen, so folgt daraus, daß die Metallionen, etwas kleiner, aber nicht sehr viel kleiner sein sollten, als den Radien R_4 entsprechend. Gleichzeitig folgt daraus, daß die bekannte Vorstellung Habers, wonach auch im Alkalimetall die Annahme relativ selbständiger Elektronen gegeben sein soll, sehr wohl mit den hier dargelegten Gesichtspunkten verträglich ist. Man kann sich ganz gut denken, daß im Alkalimetall die freien Elektronen den übrigen Platz beanspruchen und sich im Mittel an den übrigen Symmetriepunkten (Raumgitterpunkten) der etwas größeren freien Hälfte aufhalten, daß man also das Raumgitter des freien Alkalimetalles in der Tat als ein Kochsalzraumgitter auffassen kann, in welchem die Cl'-Ionen durch freie Elektronen ersetzt sind. Hier liegt also eine Bestätigung der Haberschen Vorstellungen durch die Lehre von den Raumerfüllungszahlen vor.

6. Eine gewisse Verwandtschaft, mit der soeben unter 5. dargelegten Schlußweise, zeigen die Berechnungen der Radien der Alkalimetallionen, welche von Landé[1]) aus den Gittern der festen Halogensalze durchgeführt worden sind. Diesen Berechnungen liegt die Bornsche Annahme einer fast kugelsymmetrischen Verteilung der Elektronen im Atom zugrunde, welche mindestens die Symmetrie des Würfels besitzt. Das Ergebnis ist folgendes:

	Li	Na	K	Rb	Cs
$R_4 \cdot 10^8$ cm	—	1,15	1,47	1,61	1,57

Diese Zahlen beziehen sich, genau wie diejenigen, welche man bei Ausführung der Berechnung nach 5. erhalten würde, auf die den Elementarwürfeln eingeschriebenen Kugeln. Die Elementarwürfel beziehen sich jedoch auf Ionen, da ja diese in den Gittern der festen Halogensalze enthalten sind. Die mittlere Raumerfüllungszahl der im Gitter vorhandenen Alkaliionen gegen das Volumen des Gitters müßte erst noch berechnet werden. Gegenüber den freien Metallen ergeben die hier berechneten Ionenradien keine Übereinstimmung mit den Grenzen.

---

[1]) A. Landé, Zeitschr. f. Physik 1 (1920), 191.

7. Nunmehr sollen die Radien der Alkalimetallionen aus verschiedenen anderen Bestimmungen berechnet werden. Zunächst nehmen wir nach Lorenz hierzu die Ionenbeweglichkeit u. Wie oben gezeigt (S. 227), wandern diese Ionen elektrodynamisch. Die nach der Bornschen Formel[1]) sich berechnenden Radien sind in folgender Tabelle[2]) nochmals zusammengestellt:

	Li	Na	K	Rb	Cs
u	33,4	43,5	64,6	67,5	68,0 bei 18° nach Kohlrausch.
$R_\varepsilon \cdot 10^8$	0,45	0,51	0,69	0,77	0,83

Vergleicht man diese Radien mit der Tabelle der Berechnung 3 (S. 245), so ist es sofort ersichtlich, daß sie nicht innerhalb der Raumerfüllungsgrenzen fallen. Dies würde an sich in diesem Falle nichts bedeuten, da es noch durchaus unbekannt ist, ob der Zusammenhang zwischen Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, die für die hydrodynamische Wanderung gefunden ist, auch für so kleine elektrodynamisch wandernde Ionen gelten muß. Wohl aber lassen sich die hier hingeschriebenen Werte aus der Theorie der elektrodynamischen Wanderung selbst bewerten. Sie ist, worauf sowohl Born als auch Lorenz aufmerksam gemacht haben, so beschaffen, daß die damit erlangten Radien höchstwahrscheinlich etwas zu klein sind. Dies liegt in dem Teil der Theorie begründet, in welchem eine auf die Dielektrizitätskonstante bezügliche Zahl eingeführt wird, deren Wert zwischen $1/\varepsilon$ und 1 liegen kann, worin ε die Dielektrizitätskonstante bedeutet.[3]) Die Radien R_7 sind daher sicherlich als ein unterster Grenzwert der Ionenradien der Alkalimetalle zu betrachten. In Wirklichkeit werden sie größer sein. Bezeichnet man die wahren Ionenradien mit R, so lautet das Ergebnis dieser bisherigen Betrachtungen beim Vergleich von 5 und 7

$$R_4 > R_5 > R > R_7 .$$

8. Eine andere Methode, die Ionenradien direkt zu finden, ist diejenige von Heydweiller[4]) (S. 70), aus der Refraktion

---

[1]) M. Born, Zeitschr. f. Physik 1 (1920), 221.

[2]) Rich. Lorenz, Zeitschr. f. Physik 2 (1920), 175.

[3]) Vgl. in der soeben zitierten Abh. von Born auf S. 238 und 243 derselben.

[4]) A. Heydweiller, Zeitschr. f. Physik 1 (1920), 393.

mittels der Formel von Lorenz-Lorentz. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$10^8 R = 0{,}832 \left(\frac{A_r^0}{1{,}45}\right)^{1/3} \text{cm}.$$

Hierbei ist A^0_r die Ionenrefraktion auf lange Wellen reduziert. $0{,}832 \cdot 10^{-8}$ cm ist der auf demselben Wege gefundene Ionenradius des Wasserstoffs (S. 72). Es berechnet sich solcherart

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$R_8 \cdot 10^8$ cm	0,87	0,97	1,20	1,31	1,48

Diese Radien sind, wie ein Blick auf die Tabelle S. 245, (Berechnung 4), lehrt, in der Tat kleiner als R_4. Weiter sind sie aber, wie ein Blick auf die Tabelle S. 245 (Berechnung 3) lehrt, auch kleiner als der untere Grenzwert, den die Raumerfüllung ergibt. Wenn diese Radien richtig sind, so würde damit bewiesen sein, daß die Beziehung zwischen Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit für die Alkalimetallionen nicht mehr gültig ist. Andererseits sind die hier angeführten Radien R_8 größer als die aus der elektrodynamischen Beweglichkeit gefundenen R_7.

9. Einen noch anderen Weg hat Born[1]) auf Grund einer Anwendung seiner Formeln der Gitterenergie binärer Salze gefunden, welche Fajans[2]) unternommen hatte. Es läßt sich die Arbeit (freie Energie) berechnen, die man aufwenden muß, um aus der wässerigen Lösung eines Salzes die Ionen in das Vakuum zu befördern. Zunächst erhält man die Summe der Ionenlösungswärmen von Anion und Kation. Dann werden die Einzelwerte mit Hilfe der von W. Ostwald berechneten Bildungswärme der wässerigen Wasserstoffionen aus Wasserstoffgas ermittelt. Weiter muß, worauf Born hingewiesen hat, die Verdampfungswärme der Elektronen aus der Platinelektrode, die den Wasserstoff enthält, in Rücksicht gezogen werden. Born hat schließlich die Arbeit, die beim Einbringen des Ions in Wasser gewonnen wird, aus der Differenz zweier Energiewerte berechnet, von denen der eine die elektrostatische (freie) Energie des Ions in Luft, der andere dieselbe in Wasser ist. Multipliziert man diese Differenz mit der Dalton-Avogadroschen Zahl und dem Wärmeäquivalent des Erg, so erhält man die Ionenlösungswärme pro Mol.

[1]) M. Born, Verh. d. d. Phys. Ges. 21 (1919), 13; Zeitschr. f. Physik 1 (1920), 45.

[2]) K. Fajans, Verh. d. d. Phys. Ges. 21 (1919), 549, 709.

Aus dieser kann man unter Benutzung der Fajansschen W-Werte den Ionenradius berechnen. Es ergeben sich folgende Werte, wobei dieser so berechnete Radius mit R_9 bezeichnet werden soll:

	$Li^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Rb^{\cdot}$	$Cs^{\cdot}$
W kgcal	110	103	82	73	74
$R_9 \cdot 10^8$ cm	1,49	1,59	2,00	2,24	2,22

Diese Radien fallen bemerkenswerterweise in die Grenzen der Raumerfüllung. Ferner liegen sie nahezu an den Werten von R_4, den Atomradien aus der Diffusion berechnet. Letztere sind etwas größer.

10. Fajans[1]) ist in Gemeinschaft mit Herzfeld auf Grund einer Neuberechnung der Bornschen Gittertheorie nochmals zu einer Berechnung der Radien der Alkalimetallionen gelangt. Bei der bisherigen Anwendung der Bornschen Gittertheorie wurde angenommen, daß das Potential der elektrischen Abstoßung sich durch ein einziges Glied mit der bei allen Alkalihalogeniden gleichen 9. Potenz der Entfernung darstellen läßt. Es wurde deshalb vom Standpunkt der Bornschen kubischen Ionenmodelle auf Grund verschiedener vereinfachender Annahmen ein allgemeiner Ausdruck für die Gitterenergie der Alkalihalogenide entwickelt.

Dieser enthält im Gegensatz zu früheren Berechnungen mit der Bornschen Gittertheorie noch Glieder mit der 5. und 7. Potenz, wenn das Kation und Anion verschieden groß sind. Die so erhaltene Gleichung enthält außer Zahlenkoeffizienten und dem Gitterabstand nur Ionenradien, so daß letztere bei Anwendung der Gleichung auf mehrere Salze ermittelt werden konnten. Auf diese Weise werden die Radien der vier Halogenionen (F', Cl', Br', J'), und von drei Alkalimetallionen ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$), ermittelt. Die letzteren Radien sind:

	$Li^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Rb^{\cdot}$	$Cs^{\cdot}$
$R_{10} \cdot 10^8$ cm	—	0,517	0,794	0,914	—

Mit Hilfe dieser Radien und derjenigen der Halogene konnten die Dimensionen von 11 Salzen (NaF, NaCl, NaBr, NaJ, KF, KCl, KBr, KJ, RbCl, RbBr, RbJ), mit sehr befriedigender Genauigkeit

[1]) K. Fajans und H. Grimm, Über die Molekularvolumina der Alkalihalogene. Zeitschr. f. Physik 2 (1920), 299; K. Fajans und K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Physik 2 (1920), 309.

richtig wiedergegeben werden. Auch konnten weiter mit Hilfe der ermittelten Ionendimensionen korrigierte Werte für die Gitterenergien der Alkalihalogenide gewonnen werden, deren Abstufung bei den verschiedenen Salzen eine bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung zeigt, als das mit den bisherigen Werten der Fall war.

Das außerordentliche Ergebnis dieser Arbeit ist, daß die hieraus folgenden Radien mit den Lorenz-Bornschen aus der elektrodynamischen Beweglichkeit berechneten, in auffälliger Weise übereinstimmen.

Vom Standpunkte der Anschaulichkeit kann man die Berechnungen von Fajans und Herzfeld in folgender Weise kennzeichnen. Es wird die Frage beantwortet: Wie groß müssen die Würfel der Würfelionenradien sein, damit die Würfelmittelpunkte die richtigen Gitterkonstanten der Salze ergeben? — Hierbei ist die Vorstellung zugrunde gelegt, daß die Elektronen in den Würfelecken angeordnet sind. Da diese Vorstellung jedoch nur in allererster Näherung zutrifft, so sind die so erhaltenen Radien nach den Vorstellungen von Landé[1]) (Ellipsenbahnen im Ionenwürfel), ebenfalls nur Näherungswerte, und zwar müssen dieselben nach privater Mitteilung von Herrn Landé um etwa 20 bis 30% vergrößert werden um richtig zu werden. Diese kubischen Ionen (Born, Landé, Langmuir), dürfen nicht mit Elementarwürfeln verwechselt werden.

11. Rein quantentheoretisch, nur mit Hilfe universeller Konstanten und der Atomnummer, konnte Landé kürzlich den Radius des Natriumions angenähert berechnen. Die Berechnung ist vorläufig nur für Na durchgeführt worden. Es ergibt sich:

	Li	Na	K	Rb	Cs
$R_{11} \cdot 10^8$ cm	—	0,605	—	—	—

Es läßt sich jedoch zeigen, daß bei dieser Berechnung nichts anderes herauskommt, als die unter 10. erwähnten Radien, jedoch mit dem Unterschiede, daß diese um einen Wert, der etwa 20 bis 30% beträgt (siehe oben unter 10.), vergrößert werden müssen.

Diese Erkenntnis ist ganz außerordentlich wichtig. Es ist oben unter 10. gezeigt worden, daß die Radien von Fajans und Herzfeld in auffälliger Weise mit denen aus der Ionenbeweglichkeit übereinstimmen. Für diese waren aber schon Born und Lorenz zu dem Ergebnis gekommen, daß sie etwas zu klein sein müßten.

[1]) A. Landé, Zeitschr. f. Physik 2 (1920), 87.

Zu dem gleichen Ergebnis führen die unter 11. wiedergegebenen Gesichtspunkte. Da aber der Unterschied relativ nicht sehr groß ist, so nähert man sich hier ganz offenbar schon sehr stark der Wahrheit an.

12. Günther-Schulze[1]) hat Kationenvolume der Alkalimetalle aus dem Basenaustausch im Permutit berechnet. Permutit ist ein fabrikmäßig hergestelltes künstlicher Zeolith von der chemischen Zusammensetzung $Me_2O \cdot Al_2O_3; 3SiO_2 \cdot 5H_2O$, worin Me ein beliebiges einwertiges, oder die äquivalente Menge eines mehrwertigen Metalles ist. Seiner Beschaffenheit nach steht der Permutit den Gläsern nahe, in ihm sind die Me-Atome als Kationen vorhanden. Diese Kationen besitzen schon bei Zimmertemperatur eine recht beträchtliche Beweglichkeit, während die Anionen ein starres Gerüst bilden, und tauschen sich, wenn der Permutit mit einer wässerigen Lösung fremder Kationen in Berührung kommt, mit diesen bis zu bestimmten Gleichgewichten aus. Sorgt man für Entfernung der aus dem Permutit ausgetretenen Kationen durch dauernde Erneuerung der Lösung, so kann man in vielen Fällen die ursprünglich im Permutit vorhandenen Kationen vollständig durch die neuen Kationen ersetzen. Hierbei gelangt man beim Permutit durch den fortschreitenden Ersatz des Metalles Me_1 durch das Metall Me_2 stetig vom Molvolum des Me_1-Permutits zu demjenigen des Me_2-Permutits, ohne durch irgendwelche Änderungen der Kristallstruktur oder sonstige Umlagerungen gestört zu sein. Permutit ist kristallographisch ein amorphes Gel. Um den hierbei von den einzelnen Kationen eingenommenen Raum zu ermitteln, muß der vom Anion eingenommene Raum gefunden und vom Molvolum abgezogen werden. Um hierfür einen Ausgangspunkt zu haben, identifiziert Günther-Schulze die Metallatomvolume der Metalle von kleinem Atomvolum (der Atomvolumkurve), mit dem Ionenvolum (Cr, Al, Cu, Zn, Mn, Co, Ni), und berechnet (unter Berücksichtigung der Wertigkeit), das Anionenvolum der betreffenden Permutite, das sich ziemlich einheitlich als Konstante ergibt (mittlere Abweichung vom Mittel 1,1%). Nunmehr wird von den Molvolumen der verschiedenen anderen Permutite (z. B. Li, Na, K usw. Permutit), diese Zahl in Abzug gebracht, woraus sich das gesuchte Kationenvolum ergibt, aus welchem dann, indem man es als eine Kugel

[1]) Günther-Schulze, Zeitschr. f. Physik 5 (1921), 324.

ansieht, in der üblichen Weise der Radius sich ergibt. Die Ergebnisse sind für die Alkalimetalle:

	Li	Na	K	Rb	Cs	NH_4
Kationenvolum	11,7	18,3	26,8	36,1	—	26,4
$R_{18} \cdot 10^8$ cm	1,63	1,89	2,15	2,37	—	2,14

Bemerkenswerterweise stimmen diese Radien fast völlig genau (ausgenommen Na), mit den unter 4. berechneten Diffusionsradien überein.

Günther-Schulze zieht aus diesem merkwürdigen Befunde keine weiteren Schlüsse. Betrachtet man dieselben jedoch aufmerksam, so dürfte folgende Schlußfolgerung gerechtfertigt sein. Da die von Günther-Schulze aus den Permutiten berechneten „Kationenvolume" die Diffusionsradien der Atome (nicht Ionen!) liefern, so ist der im Permutit den Kationen zur Verfügung stehende Raum (bis auf eine kleine Korrektur) gerade so groß, wie derjenige, welchen die Atome einnehmen (Eigenvolum der Atome). Damit ist aber nicht gesagt, daß die Ionen diesen Raum wirklich erfüllen. Im Gegenteil ist es sehr wahrscheinlich, daß sie dies nicht tun werden, da von ihnen ja die Elektronen fortgenommen sind, indem es sich um (positive) Ionen handelt. Da die Elektronen, wie wir aus 5. wissen, nach der Haberschen Vorstellung der Metallgitter unter Umständen einen sehr großen Raum beanspruchen können, so werden also im Gegenteil die Alkaliionen im Permutit eine sehr geringe Raumerfüllungszahl aufweisen und sehr reichlich Platz haben, sich zu bewegen. Die Radien dürften daher für Ionenradien zu groß sein.

13. In einer soeben erschienenen Arbeit[1]) entwickelt Günther-Schulze einen sehr bemerkenswerten Gedankengang, Durchmesser elektrolytischer Ionen mit Hilfe von Kapazitätsmessungen zu bestimmen. Endgültige Ergebnisse sind noch nicht erzielt, doch soll nicht versäumt werden, schon jetzt auf diese Methode aufmerksam zu machen.

14. Endlich soll noch auf die soeben[2]) erschienene Arbeit von Grimm[3]) hingewiesen werden, die eine umfassende Erforschung der Ionengrößen durch Vergleich über das periodische System hin

[1]) A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Physik. 6 (1921) 229.

[2]) Die in 13 u. 14 erwähnten Arbeiten konnten soeben noch während der Korrektur eingesetzt werden. Lz.

[3]) H. Grimm, Zeitschr. f. physikal. Chem. 98 (1921) 353.

anbahnt. Die hiernach sich ergebenden Absolutwerte sind, wie Grimm mit Recht hervorhebt, nur als eine vorläufige angenäherte Schätzung zu betrachten. Es ergab sich:

	Li	Na	K	Rb	Cs
$R_{14} \cdot 10^8$ cm	—	0,52	0,79	0,91	1,07

Diese Zahlen sind vorläufig in die Tabelle noch nicht aufgenommen, da ihre Diskussion noch nicht klargestellt ist.

In der folgenden Tabelle sind alle bisher erhaltenen Radien der Atome und Ionen der Alkalimetalle zusammengestellt.

Die in der Tabelle auf S. 255 verzeichneten Radien sind in drei Gruppen eingeteilt.

Gruppe I umfaßt die Atomradien. Dies sind Radien, welche aus dem Atomvolum der freien Elemente nach den Vorstellungen der Raumerfüllung berechnet sind. Sie umfassen die Radien I 1, I 2, I 3, I 4. Unter I 5 sind die Radien angegeben, welche sich aus der Diffusion der Alkalimetalle in Quecksilber nach der Formel von Stokes-Einstein ergeben. In der Rubrik „Hinweis" befindet sich die Nummer des laufenden Abschnittes, in welchem soeben diese Berechnungen besprochen sind. Da hier neutrale Stoffe diffundieren (nicht Ionen), fallen die Radien I 5 in die Grenzen der Raumerfüllungsregeln, also zwischen $\psi_0 = 0{,}25$ und $\psi_0 = 74$, und zwar stehen sie denen aus der kubischen Packung $\psi_0 = 52$, äußerst nahe. Sie ergeben im Mittel eine Raumerfüllungszahl von $\psi_0 = 0{,}53$, was ein sehr bemerkenswertes Ergebnis darstellt. Diese Atome diffundieren also rein hydrodynamisch.

Gruppe II umfaßt eine Reihe von Radien, die in der Literatur (fast) durchwegs als Ionenradien bezeichnet werden.

Eine genauere Betrachtung ihrer Ableitungsart ergibt jedoch in sehr vielen Fällen, daß es sich nicht um wahre Ionenradien (Elektronenbahnenradien) handeln kann. Dies trifft beispielsweise ganz bestimmt für die von Landé berechneten II 2-Radien zu. Diese sind nichts weiter als Radien der dem Elementarwürfel eingeschriebenen Kugel, wobei jedoch der Elementarwürfel aus dem Raume gewonnen ist, welchen die Ionen im Gitter der Haloidsalze „beanspruchen".[1]) Es handelt sich um

[1]) Der Ausdruck „Raumbeanspruchung" im Gegensatz zu „Raumerfüllung" ist kürzlich gemeinschaftlich von mir und Biltz für solche Zwecke geprägt worden. Vgl. W. Biltz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 115 (1921), 241; vgl. daselbst S. 252.

Radien $R \cdot 10^8$ cm der Alkalimetalle und deren Ionen.

Bezeichnung	Hinweis	Li	Na	K	Rb	Cs	Bemerkungen	
				Gruppe I. Atomradien.				
I 1	1.	1,72	2,10	2,62	2,81	3,02	$\psi_0 = 1$ Elementarwürfel	
I 2	3.	1,55	1,90	2,73	2,54	2,73	$\psi_0 = 0{,}74$ obere Grenze, tetraedrische Packung	Lorenz
I 3	2.	1,38	1,69	2,10	2,26	2,42	$\psi_0 = 0{,}52$ kubische Packung	Lorenz
I 4	3.	1,08	1,32	1,65	1,77	1,90	$\psi_0 = 0{,}25$ untere Grenze van der Waals	Lorenz
I 5	4.	1,57	1,62	2,01	2,26	2,30	$\psi_0 = 0{,}53$ (Mittel) Diffusion Meyer u. Wogau	Lorenz
				Gruppe II. Ionenradien. Raumbeanspruchung.				
II 1	5.	—	—	$\psi_0 > 0{,}5$	—	—	KCl-Gitter und Habersches Metallgitter	Kossel
II 2	6.	—	1,15	1,47	1,61	1,57	Gitter der Haloidsalze	Landé
II 3	9.	1,49	1,59	2,00	2,24	2,22	Ionenlösungswärme	Born
II 7	12.	1,63	1,89	2,15	2,37	—	Permutit (gehört nach Lorenz hierher)	Günther-Schulze
II 5	8.	0,87	0,97	1,20	1,31	1,48	Ionenrefraktion (sollte eigentl. Gr. III ergeben)	Heydweiller
				Gruppe III. Wahre Ionenradien. (Raumerfüllung).				
III 1	7.	0,45	0,51	0,69	0,77	0,83	Ionenbeweglichkeit (etwas zu klein)	Born und Lorenz
III 2	10.	—	0,517	0,794	0,914	—	Gitter der Haloide (nach Landé um 20 bis 30% zu klein)	Fajans u. Herzfeld
III 3	11.	—	0,605	—	—	—	Quantentheorie	Landé

den Volumanteil des Molvolums des Gitters (letzterer ausgedrückt durch die Gitterkonstante), der den Ionen der Alkalimetalle im Gitter zur Verfügung steht. Berechnet man hieraus die Elementarwürfel und dann die darin eingeschriebene Kugel, so hat man nichts anderes, als den Elementarwürfel charakterisiert. Demgemäß ist die Gruppe II mit dem Stichwort „Raumbeanspruchung" versehen. In dem Volum der Gitter „beanspruchen" die Ionen diesen Raum, doch ist damit noch nicht erwiesen, daß sie ihn mit ihrer „Materie" erfüllen. Daß die von Günther-Schulze aus dem Permutit berechneten Radien II 4 in derselben Weise aufzufassen sind, ist oben unter 12 (S. 252) gezeigt worden. Folglich gehören auch diese Radien in diese Gruppe. Ähnliches läßt sich vielleicht von den von Born aus der Ionenlösungswärme berechneten Radien II 3 sagen. Endlich sind hier noch die von Heydweiller aus der Ionenrefraktion berechneten Radien II 5 aufgenommen. Diese sollten, wie auch Heydweiller bemerkt, wahre Ionenradien sein, doch liegt diesen Berechnungen die Formel von Clausius-Mosotti zugrunde, bei welcher diese Fragen vielleicht noch nicht genügend geklärt sind. Tatsächlich bilden diese Radien den Übergang zur nächsten Gruppe. In diese Gruppe ist noch die oben erwähnte Angabe von Kossel aufgenommen (vgl. S. 246).

Gruppe III enthält die wahren Ionenradien, also den von der Materie (Elektronenbahnen) erfüllten Raum. Sie ist demgemäß mit dem Kennwort „Raumerfüllung" versehen. Die aus der Formel von Stokes-Born berechneten Radien III 1 unter Zugrundelegung der Ionenbeweglichkeit sind sicher die Radien der Ionen selbst, da diese Formel keine andere Deutung zuläßt. Man könnte hier höchstens zweifeln, ob die Formel überhaupt richtig ist, doch sind solche Zweifel, wie oben (S. 230) dargelegt, kaum mehr berechtigt. Hingegen sind wir (Born und Lorenz) uns völlig klar darüber, daß die Radien etwas zu klein sind. Dies ist oben (S. 248, vgl. auch S. 226 Anm. 2) auseinandergesetzt. Auch Fajans und Herzfeld haben in den Radien III 2, wie eine Durchsicht ihrer Berechnungen ergibt, ohne Zweifel „Raumerfüllungen", also wahre Ionenradien, und nicht „Raumbeanspruchungen" berechnet (siehe S. 250). Es ist daher sehr bemerkenswert, wie gut die so erhaltenen Radien mit den von Born und Lorenz aus der Ionenbeweglichkeit erhaltenen übereinstimmen. Endlich ergibt die Quantentheorie den schon oben (S. 251) erwähnten Radius III 3.

Hiernach scheint es, daß man in der Tat jetzt mehr und mehr zu einheitlichen Werten für die Radien der Alkalimetallionen gelangt, und die in Gruppe III vereinigten Zahlen dürften schon ein ziemlich sicheres Bild dieser Radien enthalten.

Andererseits entrollt uns die Gruppe I, insbesondere durch die Übereinstimmung der Diffusionsradien mit den Regeln der Raumerfüllung, ebenfalls ein offenbar ziemlich gefestigtes Bild über die wahren Atomradien.

Eine Deutung der Raumerfüllungszahlen.

Die nachfolgenden Ausführungen[1]) schließen sich unmittelbar an diejenigen über die Raumerfüllungszahlen einwertiger organischer Kationen an (S. 76). Es ist dort gezeigt worden, daß die Raumerfüllungszahlen bei diesen Ionen sehr regelmäßig mit der Anzahl der Atome, aus denen das Ion besteht, ansteigt. Da nun auch, wie ebenfalls dort gezeigt ist, das Volum des „Ionenkörpers", d. h. der Raum, den das Ion einnehmen würde, wenn es imstande wäre, im entladenen Zustande einen existenzfähigen Körper zu bilden, mit steigender Atomzahl zunimmt, so kann ein Steigen der Raumerfüllungszahl ψ nur darauf beruhen, daß das Volum des freien Ions Φ rascher mit steigender Atomzahl anwächst, als das des Ionenkörpers V_0, denn es ist

$$\psi = \frac{\Phi}{V_0} \quad \text{und} \quad \Phi = f_1(z), \quad V_0 = f_2(z),$$

worin z die Zahl der Atome bedeutet.

Wir wollen uns diesen Gang der Raumerfüllungszahlen bildlich veranschaulichen.

Wenn man das Volum eines Ionenkörpers, wie das bei den einwertigen organischen Kationen der Fall ist, mittels einer Stere (d. h. dem mittleren Volum der in Betracht kommenden Atome) und aus der Zahl der Atome finden kann, so deutet dies atomistisch auf Addidivität der Steren bei der Bildung der chemischen Verbindungen hin. In Fig. 17 möge das größere Quadrat von I, welches das gestrichelte kleinere Quadrat umschließt, das Sterenvolum σ versinnbildlichen. Es wird dann ein Körper, der aus 4 Atomen (d. h. 4 Steren) besteht, den Raum des größeren Qua-

[1]) Rich. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 106 (1919), 46.

drates in II, III oder IV beanspruchen, der 4mal so groß ist als der Raum I. Diese Quadrate stellen die Räume V_0 dar. Denken wir uns nun in die Stere I den Eigenraum Φ eines Atoms in Gestalt des gestrichelten kleinen Quadrates eingezeichnet und bilden wir jetzt durch Vervierfachung das Bild II, so liegen die gestrichelten Quadrate, hier noch in den Raumabteilungen gleichmäßig verteilt. Wir haben die vier Atome mit ihren Raumbeanspruchungen einfach nebeneinander gelegt. Jetzt lassen wir die chemische Verbindung durch Verschmelzung der vier kleinen gestrichelten Quadrate entstehen, wie dies im Bilde III angedeutet ist. Bezeichnen wir im Bilde I das Körpervolum mit V_I und den von den Atomen eingenommenen Raum mit Φ_I im Bilde III aber mit V_{III} und Φ_{III}, so ist die Raumerfüllungszahl

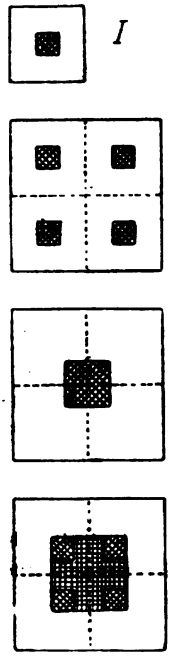


Fig. 17.

$$\psi = \frac{\Phi_I}{V_I} = \frac{\Phi_{III}}{V_{III}}$$

in I und III dieselbe geblieben, weil

$$\Phi_{III} = 4\Phi_I \quad \text{und} \quad V_{III} = 4V_I$$

ist.

Ganz anders gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn bei der Bildung der chemischen Verbindung sich die Atome nicht vollständig aneinanderlagern, sondern ihrerseits Zwischenräume hinterlassen, wie dies im Bilde IV angedeutet ist. In diesem Falle ist der Raum Φ_{IV} anzusehen als die Summe der Eigenräume der Atome, vermehrt um ihre Zwischenräume innerhalb der Molekel der gebildeten chemischen Verbindung. Dies ist durch die schwächere Strichelung angedeutet. Demgemäß ist

$$\Phi_{IV} > 4\Phi_I ,$$

während

$$V_{IV} = 4V_I$$

ist, und es ist daher

$$\psi_I = \frac{\Phi_I}{V_I} \quad \text{kleiner als} \quad \psi_{IV} = \frac{\Phi_{IV}}{V_{IV}} .$$

Die Raumerfüllungszahl ist also mit steigender Atomzahl größer geworden. Dies ist aber der tatsächliche experimentelle Befund bei den Raumerfüllungszahlen der einwertigen organischen Kationen (siehe S. 77).

Man kann diesen Befund also in der Weise deuten, daß mit steigender Atomzahl bei der Bildung einer chemischen Verbindung die Atome immer weniger dicht zur Molekel zusammentreten. Dies ist aber ein ungemein interessanter und wichtiger Einblick, der solcherart in das Wesen der Bildung chemischer Verbindungen gewonnen wird.

Born[1]) hat diesen Ausführungen von Lorenz folgendes hinzugefügt. Da ψ mit abnehmender Atomzahl des Ions, oder was dasselbe ist (siehe S. 79), mit abnehmendem Ionenradius abnimmt, so kann man dem Ion eine bestimmte Kompressibilität $\varkappa$ und eine bestimmte Oberflächenspannung σ zuschreiben, und zwar annähernd von demselben Betrage, wie sie der massive Stoff haben würde. Es sei nun

$$\Phi_0 = \frac{4\pi}{3} R_0^3$$

das Volum eines Ions, wie es ohne Wirkung der Oberflächenspannung wäre und

$$\Phi = \frac{4\pi}{3} R^3$$

das tatsächliche Ionenvolum. Dann ergibt eine einfache Rechnung in erster Näherung

$$\Phi = \Phi_0 \left(1 - \frac{2\sigma\varkappa}{R}\right).$$

Weiter macht Born den Schluß, daß hiernach die Formel für die Raumerfüllungszahl zu schreiben wäre

$$\psi = \psi_0 \left(1 - \frac{2\sigma\varkappa}{R}\right).$$

Diese Formel erklärt in der Tat die Abnahme von ψ mit abnehmendem Ionenradius, wenn man die naheliegende Voraussetzung macht, daß ψ_0 nahezu konstant ist; denn $2\sigma\varkappa$ ist eine Länge von der Größenordnung 10^{-8} cm. Z. B. für Äthylalkohol C_2H_5OH, für 20^0 C ist $\sigma = 22$ dyn cm^{-1}, $\varkappa = 9 \cdot 10^{-11}$ dyn^{-1} cm^2,

[1]) M. Born, Zeitschr. f. Physik 1 (1920), 221. Am Schluß der Abhandlung S. 248.

also $2\sigma\varkappa = 0{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm. Nun läßt sich der Einfluß der Ionenladung so deuten, daß diese die Oberflächenspannung des Ions herabsetzt. Allerdings kann man diese Wirkung auch nicht annähernd abschätzen, da ja die Ladung sich nicht auf der Oberfläche ausbreitet, sondern atomistisch als ein Elektron an einer bestimmten Stelle des Ions sitzt. Bei Annahme einer Oberflächenladung würde sich σ um den Betrag $\frac{\varepsilon^2}{12\,\Phi}$ vermindern, der zu groß, größer als σ selbst ist. Die atomistische Struktur der Ladung muß es auch mit sich bringen, daß die negativen Ionen größer sind als die positiven, erstere haben ein oder zwei Elektronen zuviel, bei letzteren fehlen diese.

Der Einfluß der Wertigkeit auf Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit.

Wertigkeit und Ladung der Ionen übt einen Einfluß auf die Raumerfüllungszahlen aus. So beträgt der Mittelwert der Raumerfüllungszahlen bei den einwertigen organischen Kationen 0,37, bei den zweiwertigen 0,52. Die mehrwertigen organischen, aber auch viele anorganische mehrwertige schlagen über die obere Grenze der Raumerfüllungszahlen aus (S. 88). Bezüglich der Ionenbeweglichkeit selbst wurde ein Einfluß der Wertigkeit und der Art der Ladung (positiv oder negativ), bereits 1902 von Wegscheider[1]) in einer, wie es scheint, viel zu wenig beachteten Arbeit aufgefunden. Ionen von gleicher Atomzahl sollten bei gleicher Größe im Verhältnisse von 1:2 wandern, wenn sie einmal einfach, das andere Mal zweifach geladen sind. Wegscheider fand dieses Verhältnis aber (vgl. hier S. 87) im Mittel aus vielen Beobachtungen

1:1,78.

Mithin ist also das gleichatomzahlige zweiwertige Ion, (bei doppelter Ladung), größer geworden, als das einwertige. Wegscheider hat daraus bereits den Schluß gezogen, daß die Ladungen das Volum des Ions vergrößern. Gleichzeitig wächst, wie Lorenz zeigte, hiermit die Raumerfüllungszahl, also das (sichtbare) Volum eines

---

[1]) Rudolf Wegscheider, Sitzungsber. d. Wiener Akad. III. Abt. IIb. (1902), 441; vgl. auch R. Lorenz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 105 (1919), 175.

zweiwertigen Stoffes ist nicht in dem gleichen Maße (bei gleicher Zahl der Atome seiner Molekeln) vergrößert, wie das (unsichtbare) wahre Volum (Raumerfüllung) seiner kleinsten Teilchen.

Zu einem ganz ähnlichen Ergebnis ist Heydweiller[1]) bei seinen Untersuchungen über das Ionenvolum aus dem Refraktionsvermögen (S. 70) gekommen, wobei die dazugehörigen Untersuchungen über Dichtemoduln der Ionen berücksichtigt werden müssen (S. 71). Hierbei ergaben die Bestimmungen der Refraktionsmoduln die Ionenvolume als ganze Vielfache eines kleinsten Volums (Stere), das sich zu 0,292 cm^3 für das Molion, zu $0{,}473 \cdot 10^{-24}$ für das wirkliche Ion ergibt (S. 72). Die Untersuchungen der Dichtemoduln und Refraktionsmoduln an Ionen verschiedener Wertigkeit (z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ usw.) ergaben, daß zwar der Dichtemodul der Eisenionen nicht veränderlich ist, dagegen ist die Dispersion, die Lichtbrechung, und im Zusammenhang damit die Refraktion der beiden Wertigkeitsstufen sehr verschieden, und zwar für das zweiwertige Eisenion $^3/_2$ mal größer als für das dreiwertige, und in etwa dem gleichen Verhältnis stehen die Ionenbeweglichkeiten.

Hieraus schließt Heydweiller, daß das wahre Ionenvolum beim Übergang von einer Wertigkeit zur anderen beträchtlich geändert wird, und zwar annähernd im Verhältnis der Wertigkeit.[2]) Auf ähnliche Kontraktionen (in umgekehrten Sinne) macht Heydweiller bei der Molekelbildung aus Atomen aufmerksam. Die aus der Dielektrizitätskonstante des gasförmigen Wasserstoffs berechnete Refraktion liefert für die H_2-Molekel die Sterenzahl 7, während die des Wasserstoffions 5, also mehr als die Hälfte ist. Ebenso erhält man für die Sauerstoffmolekel O_2 die Sterenzahl 14, die Sterenzahl des OH-Ions aber ist 8, mithin beträchtlich kleiner, als die Summe der Sterenzahl von H und O.

Es zeigt sich aber weiter ein besonderer Effekt, der darin besteht, daß die positiven Ladungen bei solchen Veränderungen

---

[1]) A. Heydweiller, Verh. d. d. Phys. Ges. 15 (1913), 821.

[2]) Heydweiller schreibt: Bei annähernd gleicher, scheinbarer Raumerfüllung wird also das wahre Ionenvolum beim Übergang von einer Wertigkeit zur anderen beträchtlich geändert, und zwar annähernd im Verhältnis der Wertigkeit. Im Sinne der in diesem Buche gebrauchten Nomenklatur ist der Wert Raumerfüllung in dieser Form irreführend. Gemeint ist das Volumen des Körpers. Die Raumerfüllung im Sinne unserer Nomenklatur ist durch diesen Vorgang vergrößert worden. Lz.

anders wirken als die negativen. Die Gesamtheit der in Frage kommenden Wirkungen hat Lorenz[2]) in folgender Tabelle zusammengefaßt, die hier (von S. 88) nochmals wiedergegeben sei.

Zahl der Atome	$R_D \cdot 10^8$	$R^{\cdot} \cdot 10^8$	$R^{\cdot\cdot} \cdot 10^8$	$R' \cdot 10^8$	$R'' \cdot 10^8$
7	0,99	1,49	—	—	—
10	1,47	1,67	—	—	—
14	1,18	1,90	2,24	2,78	3,13
15	1,90	1,96	—	—	—
17	—	2,08	2,42	2,99	3,35
18	1,92	2,14	—	3,04	3,40
19	1,69	2,20	—	—	—
20	—	2,26	2,60	3,16	3,58
23	—	2,43	2,78	—	—
24	—	2,49	—	3,31	3,67
30	—	—	—	3,61	3,94

Die Tabelle enthält in der ersten Rubrik Diffusionsradien einer Reihe von Nichtelektrolyten nach der Zahl der Atome geordnet, soweit solche (nach den Landolt-Börnsteinschen Tabellen) erreichbar waren. Die übrigen Radien sind dem in diesem Buche behandelten Material über Ionenbeweglichkeit entnommen. Da es sich um vielatomige Gebilde handelt, so ist zunächst an deren hydrodynamischer Wanderung nicht zu zweifeln. Die Radien $R^{\cdot}$, $R^{\cdot\cdot}$ und R' fallen in die Raumerfüllungsgrenzen, zu oberst dieser Tabelle schließen sich die Elementarionen an, von denen erst diejenigen der Alkalimetalle die über der Kolonne $R^{\cdot}$ liegen, wie wir gesehen haben (S. 227), elektrodynamisch behandelt werden müssen. Oberhalb $R^{\cdot\cdot}$ liegen die elementaren zweiwertigen Kationen, die, wie die Alkalimetalle bei hydrodynamischer Behandlung zu groß erscheinen. Ihre elektrodynamische Behandlung ist noch nicht abgeschlossen. Oberhalb R' liegen die elementaren Anionen (Halogenionen), die ebenfalls bereits elektrodynamisch behandelt sind.[1]) Die Theorie der elektrodynamischen Wanderung sieht vor, daß bei steigender Ladung die Wanderung „umgekehrt" werden muß. Man könnte also daran denken, $R^{\cdot\cdot}$ und R'' elektrodynamisch zu behandeln. Es zeigt sich aber, worauf auch Born

[1]) Vgl. Born in der S. 221 zitierten Arbeit.
[2]) Vgl. Born, Zeitschr. f. Physik 1 (1920), 221. S. 247.

bereits aufmerksam gemacht hat, daß diese Theorie nicht hinreicht, um die in dieser Tabelle niedergelegten Tatsachen zu bewältigen. Versucht man mit dem oben (S. 226) bestimmten Werte des minimalen wahren Radius $R_0 = 0{,}833 \cdot 10^{-8}$ die Ionenradien umzurechnen, wobei für die zweiwertigen Ionen R_0 im Verhältnis $\sqrt{2}:1$ größer genommen werden muß, so bekommt man nur geringfügige Verkleinerungen, die charakteristischen Unterschiede auf der Tabelle bleiben bestehen. Die Theorie der elektrodynamischen Wanderung vermag also den hier hervorgehobenen Unterschied zwischen positiv und negativ geladenen Ionen, und den zwischen den Ionen und Atomen nicht zu erklären. Der bloße, ganz einfache Hinweis darauf, daß Kationen Elektronen verloren, Anionen welche aufgenommen haben, dürfte auch nicht genügen, die Vergrößerungen, wie sie sind und in ihrer gegebenen Reihenfolge zu bestimmen. Es wird sich vielmehr als notwendig erweisen, diese Tatsachen in einen eingehenderen Zusammenhang mit der Elektronik und dem Atombau zu bringen. Gewisse Andeutungen geben uns die oben erwähnten Betrachtungen Heydweillers. Auch in der Theorie von Stark findet man die Möglichkeit vor, Volumänderungen von aus Atomen zusammengesetzten Gebilden infolge der Stärke umgebender Felder anzunehmen. Für das einzelne Atom hat Landé[1]) einen ähnlichen Gesichtspunkt angegeben. Er nimmt an, daß die Ionensphäre eines Atoms durch das umlaufende Elektron komprimiert werden kann. Demgemäß wird das Atom, wenn ein Elektron fortgeht, als solches expandiert, das gesamte Gebilde ist dann freilich andererseits um das Volum der Bahnen des Elektrons verkleinert. Aber auch auf diesem Wege kommt man nicht ohne weiteres zu der Erklärung der hier besprochenen Tatsachen. Ein erster Entwurf einer diesbezüglichen Theorie sei hier in folgender Weise gegeben. Man geht von dem von Born bei der Erklärung der Tatsachen der Raumerfüllung eingeführten Begriffe der Oberflächenspannung eines Atoms aus. Da es sich hier um Gebilde handelt, die aus vielen Atomen bestehen, so ist diese Oberflächenspannung offenbar noch ganz wesentlich leichter vorstellbar.

Ist die Oberfläche ungeladen, also das Gebilde eine diffundierende Molekel, die aus einer bestimmten Anzahl von Atomen besteht, so muß die Oberflächenspannung ein Maximum haben,

[1]) A. Landé, Zeitschr. f. Physik 2 (1920), 87.

die Oberfläche ist am kleinsten, das Gebilde ist komprimiert, wir erhalten die Radien R_D. Ladung der Oberfläche bewirkt unter allen Umständen Verminderung der Oberflächenspannung, einerlei, ob die Ladung positiv ist oder ob sie negativ ist. Daher werden alle übrigen Radien $R^{\cdot}$, $R^{\cdot\cdot}$, R' R'' größer als R_D sein. Natürlich sind die aus den Atomen zusammengesetzten Gebilde um so größer, je stärker sie geladen sind, also bei doppelter Ladung größer als bei einfacher: $R^{\cdot\cdot} > R^{\cdot}$ und $R'' > R'$. Weiter ist aber zu berücksichtigen, daß die positiven Ladungen in einem Verlust an Elektronen, die negativen in einem Zuwachs bestehen. Demgemäß ist es durchaus möglich, daß die Anionen größer als die Kationen sind, weil bei ersteren das Volum der Elektronenbahnen noch zu der Oberflächendehnung hinzutritt. Einzig und allein zu erklären bliebe noch übrig, warum nicht etwa $R^{\cdot\cdot} = R'$ gefunden wird. Man könnte sich denken, daß die Volumvergrößerung, die durch ein — hervorgerufen wird, in der Tat ungefähr dieselbe sein könnte, wie diejenige, welche durch zwei $+ +$ hervorgerufen wird. Nämlich in folgender Weise. Wir haben zunächst eine Volumvergrößerung von R_D auf $R^{\cdot}$ vor uns, welche von der Wirkung der Oberflächenvergrößerung durch ein $+$ herrührt. Nunmehr vergrößern wir diese Oberfläche abermals durch ein $+$ und erhalten $R^{\cdot\cdot}$. Bilden wir jedoch aus R_D ein Gebilde mit einem Elektron, so wird dieses Elektron, da es ein — ist, zunächst eine Oberflächenvergrößerung hervorrufen, von der wir annehmen sollten, daß dieselbe genau so groß ist, wie von einem $+$, der Radius dieses Gebildes müßte also bis zu diesem Zustand gleich $R^{\cdot}$ sein. Um das durch diesen Radius gekennzeichnete Volum würde nun aber das Elektron kreisen. Wenn das Volum dieser Bahnen, die man zu dem Volum des Ions hinzurechnen muß, nicht größer ist, als die Expansion von einfacher auf doppelte Ladung, so wäre dann $R^{\cdot\cdot} = R'$, was zu beweisen war. Daß nun tatsächlich $R^{\cdot\cdot} > R'$ ist, spricht im Zusammenhange mit der hier entwickelten Anschauungsweise dafür, daß das Volum der Elektronenbahn eines Elektrons größer ist, als die entsprechende Wirkung einer Ladung auf die Änderung der Oberflächenspannung. Die quantitative Behandlung müßte dies also ergeben.

Gleichzeitig mit der Aufstellung dieser Theorie ist uns aber ein weiterer Gesichtspunkt gegeben, der sich in ähnlichem Verhältnis äußert, wie es derjenige der hydrodynamischen zur elektrodynamischen Wanderung ist. Es muß nämlich nach dieser Auf-

fassung einen Unterschied ausmachen, ob ein einatomiges oder ein mehratomiges Gebilde vorliegt. In dem mehratomigen Gebilde können vielleicht die Atome, ohne sich selbst im wesentlichen selbst auszudehnen, nach Art von Ausdehnungen von Gasen, Flüssigkeiten oder festen Stoffen leicht ihre gegenseitigen Entfernungen ändern. Der Mechanismus der eben beschriebenen Wirkungen wird sich glatt und einfach vollziehen. Anders bei einem einatomigen Gebilde. Hier muß dieser Mechanismus in das Innere der Atomstruktur dringen. Zunächst sollen etwa noch vorhandene Elektronenringe gedehnt werden. Diese Aufgabe wird nicht so einfach sein, wie die Änderung der Entfernung von Atomen untereinander. Sie wird vermutlich sehr bald eine Grenze erreichen, über welche hinaus eine weitere Dehnung unmöglich ist. Solcher Art kann es dann wohl vorkommen, daß ein positiv geladenes elementares Ion kleiner ist, als ein neutrales Atom, trotzdem vielleicht Dehnungen eingetreten sind. Bei Elementen mit hohen Atomnummern, bei denen viele Elektronenschalen vorhanden sind, könnte sich das Verhältnis umkehren. Man müßte also auch auf dem Gebiete der Raumerfüllung (des von den Molekeln, Atomen, Ionen eingenommenen Raumes, Eigenvolum derselben), einen ähnlichen Unterschied finden, wie er zwischen der hydrodynamischen und elektrodynamischen Wanderung besteht. Die aus vielen Atomen zusammengesetzten Gebilde könnten sich „hydrodynamisch" verhalten, die elementaren Atome und Ionen müßten rein elektronisch behandelt werden.

Fajans[1]) hat kürzlich gefunden, daß die Anionen stärker polarisierend auf Wasser wirken, als Kationen (größere Hydratationswärme, größere Elektrostriktion usw.). Diese stärkere Polarisation könnte die Ursache der langsameren Beweglichkeit bei gleicher Atomzahl sein. Die Verschiedenheit ist in der asymmetrischen Lage des Dipols in der Molekel des Wassers begründet.

Die elektrolytische Dissoziation der geschmolzenen Salze.

Zum Schlusse dieses Werkes möge ein kurzer Abschnitt über die Probleme der elektrolytischen Dissoziation der geschmolzenen Salze Platz finden. Der Stand dieser Fragen hat sich, seit ich

[1]) Die Naturwissenschaften 9 (1921) 728.

ihn zuletzt (1912) in der Nernst-Festschrift zusammenfassend schilderte, nicht geändert.[1]) Die Untersuchungen hatten zwei Gesichtspunkte ergeben, die von Wichtigkeit sind, sich aber bezüglich der daraus zu ziehenden Schlußfolgerungen widerspruchsvoll verhalten. Der eine entstammt den Beobachtungen über die Oberflächenspannung, der andere denjenigen über das Leitvermögen. Die Anwendung der Regel von Eötvös ergibt eine hochgradige Assoziation der geschmolzenen Salze, die, da diese Salze elektrolytisch leiten, doch mit einer elektrolytischen Dissoziation verbunden sein muß. Die Anwendung der Regeln des Leitvermögens ergibt eine sehr hochgradige, vielleicht vollständige Dissoziation. Die beiden Befunde sind miteinander nicht ohne weiteres vereinbar. An der Richtigkeit der Versuche selbst ist nicht zu zweifeln, mithin muß entweder die eine oder die andere der beiden Anwendungen falsch (unerlaubt) sein, oder sie müssen beide modifiziert werden, um sie in Übereinstimmung zu bringen. Bezüglich der Anwendung der Regel von Eötvös kann man die Frage aufwerfen, ob sie für Systeme, wie es die geschmolzenen Salze sind, überhaupt erlaubt ist. Bezüglich der Anwendung der Regeln des Leitvermögens lag die Frage in folgender Weise. Gemessen werden kann bei den geschmolzenen Salzen immer nur ein zu einer Temperatur gehöriger Wert des Leitvermögens, da es keinen Sinn hat, die Salze zu verdünnen, abgesehen davon, daß ein nichtleitendes Verdünnungsmittel sehr schwierig ausfindig zu machen ist. Der Grenzwert des Leitvermögens für die betreffende Temperatur muß mittels der Formel von Stokes aus den Beweglichkeiten der das Salz bildenden Einzelionen, bzw. dem Grenzwert des Leitvermögens in wässeriger Lösung mittels der Koeffizienten der inneren Reibungen erschlossen werden. Hierbei erhebt sich natürlich die Frage, ob die Ionen in wässeriger Lösung hydra-

[1]) Rich. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. 3. Bde. (Halle a.S. 1905, 1906). Bd. III. S. 289. Lorenz und Kaufler Elektrochemie geschmolzener Salze. (Leipzig 1909). S. 57. Lorenz Über die Elektrolyse geschmolzener Salze. Wallach-Festschrift Abschnitt 17. S. 513. Über die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Ionen auf die geschmolzenen Salze. Zeitschr. f. phys. Chem. 70 (1909) 230. Arrhenius Jubelband II. Bemerkungen über die Dissoziation der geschmolzenen Salze. Zeitschr. f. phys. Chem. 79 (1912) 63. Über den gegenwärtigen Stand der Frage der elektrolytischen Dissoziation geschmolzener Salze. Nernst Festschrift (Halle a. S. 1912) 266. Vgl. auch Nernst, Theoret. Chem. 8/10. Aufl. (Stuttgart 1921). S. 434.

tisiert sind, denn wenn dies der Fall ist, hat es keinen Sinn, eine auf ein hydratisiertes Ion bezügliche Beweglichkeit auf das geschmolzene Salz umzurechnen, abgesehen von einer etwa notwendigen weiteren Diskussion, ob die Formel von Stokes hier angewendet werden darf. Es sei gestattet, an dieser Stelle die historische Bemerkung zu machen, daß die in diesem Buche geschilderten Arbeiten und Untersuchungen zu einem nicht kleinen Teile ihren Ausgangspunkt dieser Frage verdanken. Das ist auch der Grund, weshalb die Frage der elektrolytischen Dissoziation der geschmolzenen Salze hier am Ende des Buches nochmals aufgerollt werden muß. Denn, nachdem sich über die Frage der Hydratation der Ionen jetzt bestimmte Antworten ergeben haben, auch bezüglich der Gültigkeit des Gesetzes von Stokes, werden uns derartige Umrechnungen von Ionenbeweglichkeiten aus wässerigen Lösungen und gewöhnlichen Temperaturen auf das Medium geschmolzener Salze und auf höhere Temperaturen in einem neuen Lichte erscheinen. Die beiden Hauptgesichtspunkte sollen nun einzeln besprochen werden.

1. Die Messungen der Oberflächenspannungen an geschmolzenen Salzen[1]) und ihre Verwertung im Sinne der Regel von Eötvös ergeben die Tatsache, daß diese Schmelzflüsse sich so verhalten, wie dies bei gewöhnlicher Temperatur hochassoziierte Flüssigkeiten tun. Die Abhängigkeit von der Oberflächenspannung von der Temperatur ist durch die Formel gegeben

$$\gamma\left(\frac{m}{s}\right)^{2/3} = k(\tau - d).$$

Hierin ist γ die Oberflächenspannung in Dynen, m das Molekulargewicht, s das spez. Gewicht, τ der Abstand der beobachteten Temperatur von der kritischen, d eine konstante Korrekturgröße (etwa 5^0), k eine Konstante. Der Ausdruck $\gamma\left(\frac{m}{s}\right)^{2/3}$ wird als molare Oberflächenenergie bezeichnet. Da der kritische Punkt für die hier in Betracht kommenden Substanzen nicht bekannt und auch kaum realisierbar ist, muß die Gleichung transformiert werden. Bezeichnen t_1 und t_2 zwei verschiedene Beobachtungstemperaturen, γ_1, γ_2, s_1, s_2 die zugehörigen Oberflächenspannungen

[1]) Rich. Lorenz und F. Kaufler, Ber. d. d. chem. Ges. 41 (1908), 3727.

und spez. Gewichte, so wird unter Berücksichtigung, daß $\tau_1 - \tau_2 = t_2 - t_1$ (weil τ nach abwärts und t nach aufwärts gezählt werden muß)

$$\gamma_1 \left(\frac{m}{s_1}\right)^{2/3} - \gamma_2 \left(\frac{m}{s_2}\right)^{2/3} = k(t_2 - t_1).$$

Für Stoffe, die im flüssigen Zustand monomolekular sind, wird erfahrungsgemäß $k = 2{,}12$ gefunden, für assoziierte kleiner. Für die numerische Berechnung des Assoziationsgrades ist die Theorie nicht exakt genug. Doch genügt sie, um festzustellen, ob eine Flüssigkeit assoziiert ist. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse einer Reihe von Messungen, welche Lorenz mit seinen Schülern durchgeführt hat.

				k
Bleichlorid	638°	bis	483°	0,68
	608	„	475	0,915
	614	„	488	0,903
Kaliumnitrat . . .	390	„	309	0,595
	430	„	325	0,759
Natriumnitrat . . .	518	„	269	0,324
	392	„	303	0,180
Silberchlorid . . .	582	„	446	0,959

Wenn auch die k-Werte bei den einzelnen Versuchen etwas schwanken, so ist aus denselben doch unzweifelhaft zu ersehen, daß die geschmolzenen Salze sich so verhalten wie die assoziierten Flüssigkeiten, bei denen diese Werte ebenfalls zu klein herauskommen. Wenn es also erlaubt ist, für die geschmolzenen Salze dieselbe Schlußweise anzuwenden, so gehören diese zu der Gruppe der assoziierten Flüssigkeiten. Eine Überschlagsrechnung ergibt den Assoziationsgrad 4 bis 6. Zu der Ansicht, daß die geschmolzenen Salze als assoziiert angesehen werden müßten, ist auch Walden[1]) auf dem weiter unten erwähnten Wege geführt worden. Da diese Salzschmelzen elektrolytisch (sehr gut) leiten, so müßte demgemäß gleichzeitig mit dieser Assoziation eine Dissoziation verbunden sein. Eine solche Vorstellung bietet an sich keine Schwierigkeiten und ist nicht ohne Analogie.

Eine sehr ausgedehnte und äußerst sorgfältige Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der molaren freien Oberflächenenergie

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. Elektrochem. 14 (1907), 713. Zeitschr. f. phys. Chem. 65 (1909), 257.

von Flüssigkeiten im Temperaturbereich von -80^0 bis $+1650^0$ wurde in neuerer Zeit von F. M. Jaeger[1]) durchgeführt. Hierdurch liegen jetzt die Ergebnisse an etwa 200 organischen und 50 anorganischen Stoffen vor. Diese Arbeiten wurden von Jaeger geradezu in der Absicht ausgeführt, zu erforschen, ob tatsächliche Analogien der geschmolzenen Salze mit dem Verhalten der flüssigen Kohlenstoffverbindungen vorliegen.[2]) Sieht man das umfangreiche experimentelle Material dieses Forschers durch, so ergibt sich genau dasselbe Bild, wie es bereits aus den früheren Untersuchungen zutage trat: Die geschmolzenen Salze verhalten sich so, wie die assoziierten Flüssigkeiten. Die umfangreiche von Jaeger zusammengestellte Tabelle umfaßt drei Gruppen von organischen und die anorganischen Stoffe. Für alle diese Stoffe sind die Quotienten aus molarer Kohäsion und den Schmelz- und Siedetemperaturen in abs. Zählung gebildet. Diese Größen sollen nach einer von Walden aufgefundenen Regel[3]) für nichtassoziierte Flüssigkeiten konstant sein. Die Waldensche Regel geht von dem Satze aus, daß der Quotient der Verdampfungswärme und der spezifischen Kohäsion beim Siedepunkte nichtassoziierter Flüssigkeiten ungefähr konstant ist. Indem er diesen Satz mit der Regel von Trouton, nach welcher bei normalen Flüssigkeiten der Quotient der molaren Verdampfungswärme und der abs. Siedetemperatur nahezu konstant ist, verbindet, erhält er die erwähnte Beziehung. Es ist hierbei nach Walden die Konstante:

für den Siedepunkt 1,156
„ „ Schmelzpunkt 3,65

Zur Berechnung der letzteren werden die obigen Beziehungen noch mit den Regeln der übereinstimmenden Zustände (S. 28) für Schmelz- und Siedetemperaturen in Verbindung gebracht. Die Kohäsion wird aus der Oberflächenspannung berechnet. In der ersten Gruppe befinden sich die normalen Stoffe (etwa 120), bei denen sich die obige Beziehung mindestens für den Siedepunkt bewahrheitet. Der Mittelwert ergibt sich für den Siedepunkt zu 1,12 für den Schmelzpunkt zu 3,38. Die zweite Gruppe umfaßt eine Reihe von organischen Flüssigkeiten, bei denen die beiden Konstanten beträchtlich kleiner sind, es sind dies die assoziierten

[1]) F. M. Jaeger, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 101 (1917), 1.
[2]) A. a. O. S. 5, § 4.
[3]) P. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chem. 65 (1919) 257; Zeitschr. f. Elektrochem. 14 (1908) 713.

Stoffe (Wasser, die Alkohole, Essigsäuren u. a., im ganzen 16). Die Konstanten sind für den Siedepunkt im Mittel 0,7, für den Schmelzpunkt 1,59. Die dritte Gruppe umfaßt eine Reihe von Stoffen, für welche die Konstanten zu groß sind. Es ist hier nicht der Ort, darauf näher einzugehen. In der vierten Gruppe sind die Konstanten der anorganischen Flüssigkeiten fast genau normal, die allein angegebene Schmelzpunktskonstante der geschmolzenen Salze verhält sich jedoch derjenigen der zweiten Gruppe (assoziierte Stoffe) völlig analog. Der Mittelwert aus den Jaegerschen Angaben berechnet sich für: LiF, LiCl, $LiNO_3$, NaF, NaCl, NaBr, NaJ, $NaNO_3$, KF, KCl, KBr, KJ, KNO_3, RbF, RbCl, RbBr, RbJ, $RbNO_3$, CsF, CsCl, CsBr, CsJ, $CsNO_3$ zu 1,16. Der Mittelwert für die Fluoride ist 0,70, für die Chloride 0,99, für die Bromide 1,10, für die Jodide 1,24, für die Nitrate 1,96. Daß letzterer Wert am größten ist, dürfte damit zusammenhängen, daß dies Salz nicht mehr zweiatomig, sondern fünfatomig ist. Daß die Fluoride die größte Abweichung zeigen, ist sicherlich sehr bemerkenswert im Lichte der Tatsache, daß diese Verbindungen bereits imstande sind, saure Salze zu bilden (KF_2H), also sogar schon chemisch komplex (assoziiert) auftreten können. Dies führt uns sofort zu der Frage, ob man berechtigt ist, die kleinen Werte der Konstanten beim Schmelzpunkte bei diesen geschmolzenen Salzen wirklich durch Assoziation zu deuten. Jaeger ist der Ansicht, man dürfe dies nicht tun. Die Ableitung der Regel von Eötvös beruht auf dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände, die geschmolzenen Salze könnten diesem Gesetz aber gar nicht gehorchen, weil sie im wesentlichen in Ionen gespalten sind.[1]) Diese Schlußweise müßte jedoch erst bewiesen werden. Leider standen uns bis jetzt keine Daten zur Verfügung, um die Regeln der übereinstimmenden Zustände an den hier besprochenen geschmolzenen Salzen zu prüfen. Dies hat sich aber durch die Messungen Jaegers sehr geändert.[2]) Bei diesen sorgfältigen Untersuchungen gibt dieser Forscher bei allen Salzen den Schmelzpunkt sehr genau an. Bei einer ganzen Reihe derselben stellt er einen Punkt fest, bei welchem das Salz zu verdampfen beginnt, dann öfters noch einen zweiten, bei welchem es „sehr schnell" verdampft. In der folgenden Tabelle

---

[1]) In der S. 269 angeführten Arbeit, S. 5 und 202.

[2]) Vgl. die ausführliche Berechnung bei R. Lorenz u. W. Herz, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 117, (1921), 103.

sind die letzteren Salze, bei denen dieser zweite Punkt angegeben ist, herausgenommen, und unter der (vorläufigen) Annahme, dieser Punkt stelle den Siedepunkt dar, ist das Verhältnis T_0/T_s (vgl. S. 22) gebildet.

	Schmelzpunkt		Verdampfung		$\frac{T_0}{T_s}$	Siedepunkt (ber.)	
	t	T_0	t	T_s		T_s	t
LiF	844	1117	1270	1543	0,72	1643	1370
LiCl	614	887	1080	1353	0,65	1304	1031
NaCl	801	1074	1150	1423	0,75	1579	1306
NaBr	760	1033	1000	1273	0,81	1519	1246
KF	856	1129	1180	1453	0,77	1660	1387
KCl	768	1041	1160	1433	0,72	1531	1258
RbJ	642	915	1000	1273	0,72	1346	1073
CsCl	646	919	1000	1273	0,72	1351	1078
CsBr	636	909	900	1173	0,77	1337	1064
					Mittel 0,74		

Der Mittelwert ergibt sich zu $T_0/T_s = 0{,}74$. Das ist sehr nahe an dem allgemeinen Mittelwert aller Stoffe (S. 23), welcher 0,68 beträgt. Wenn die wahre Siedetemperatur der Salze noch etwas höher liegt, als die von Jaeger beobachteten Temperaturen des „sehr raschen Verdampfens", so wird T_s noch größer, der Bruch wird also kleiner und nähert sich sehr stark dem durch die Regel der übereinstimmenden Zustände geforderten. Dies legt den Gedanken nahe, daß diese Salze in der Tat den Regeln der übereinstimmenden Zustände sehr nahe gehorchen.[1]) In der Annahme, daß sie ihm vollständig gehorchen, ist in der letzten Spalte die Siedepunkte dieser Salze aus den Schmelzpunkten mittels des normalen Mittelwertes berechnet. Die berechneten Werte liegen alle etwas höher, als der sehr schnelle Verdampfungspunkt Jaegers, nur bei LiCl scheint der Siedepunkt erreicht worden zu sein. Jaeger gibt aber auch die Formel der Dichten für alle diese Salze an. In der nachfolgenden Tabelle ist

[1]) Unterdessen sind von O. Ruff u. S. Mugdan (Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 117 [1921] 147) die Siedepunkte zahlreicher Alkalihaloide experimentell bestimmt worden. Danach ist der Mittelwert $T_0 : T_s = 0{,}60$ (vgl. die oben S. 270 zitierte Abhandlung von R. Lorenz u. W. Herz, S. 109). Dieser paßt also auch sehr nahe zu den Regeln der übereinstimmenden Zustände.

daraus das Verhältnis der Siedevolume zum Schmelzvolum gebildet. Hierbei ist der berechnete Siedepunkt der letzten Spalte der vorigen Tabelle zugrunde gelegt:

	Dichteformel nach Jaeger	d_s	d_e	$\frac{d_s}{d_e} = \frac{V_e}{V_s}$
LiF	$d = 1{,}798 - 0{,}0004375\ (t - 850)$	1,801	1,571	0,87
LiCl	$d = 1{,}501 - 0{,}000432\ (t - 600)$	1,495	1,315	0,88
NaCl	$d = 1{,}549 - 0{,}0006261\ (t - 800)$	1,548	1,232	0,80
KF	$d = 1{,}878 - 0{,}000669\ (t - 900)$	1,907	1,552	0,81
KCl	$d = 1{,}539 - 0{,}0005947\ (t - 750)$	1,528	1,237	0,81
RbJ	$d = 2{,}798 - 0{,}001107\ (t - 700)$	2,862	2,385	0,83
CsCl	$d = 2{,}786 - 0{,}00108\ (t - 650)$	2,790	2,324	0,83
CsBr	$d = 3{,}125 - 0{,}00134\ (t - 650)$	3,146	2,570	0,82
			Mittel	0,83

Ein Blick auf diese Tabelle lehrt die außerordentliche Konstanz des Verhältnisses des Schmelzvolums zum Siedevolum dieser geschmolzenen Salze. Der Mittelwert ist $V_e/V_s = 0{,}83$. Der von der Regel der übereinstimmenden Zustände geforderte Wert ist (S. 29) 0,855. Diese Salze fügen sich also hier ebenfalls diesen Regeln der übereinstimmenden Zustände.

Mithin ist die Schlußweise unberechtigt, die Formel von Eötvös sei auf diese Salze deshalb nicht anwendbar, weil sich dissoziierte Stoffe nicht den Gesetzen der übereinstimmenden Zustände fügen würden. Vielmehr erfahren wir hieraus das Gegenteil, diese geschmolzenen Salze fügen sich diesen Regeln in sehr weitgehendem Maße. Eine andere Frage ist es, ob wir diese „Assoziation" wegen der eventuell weitgehenden Dissoziation dieser Salze als solche ansprechen dürfen. Bei Annahme einer vollständigen Dissoziation derselben würde man diese „Assoziation" vielmehr als eine gewaltige Kontraktion anzusehen haben, bedingt durch die elektrostatischen Anziehungen der Ionen, doch ist zu bemerken, daß man, um diesen Satz auszusprechen, erst eine diesbezügliche elektrostatische Berechnung durchführen müßte. Denn die gleichnamigen Ionen stoßen sich ja ab. Es müßten also ähnliche Überlegungen hier angestellt werden, wie es diejenigen von Milner (siehe S. 6 u. 217) sind, in denen der Einfluß des elektrischen Feldes auf den osmotischen Druck berechnet wird.

2. Zur Bestimmung des Dissoziationsgrades der Salzschmelzen hat Lorenz den Gedanken durchgeführt, die gemessenen molaren Leitfähigkeiten mit den Grenzwerten in wässeriger Lösung unter Berücksichtigung der Temperatur und der inneren Reibung der Schmelzen zu vergleichen. Diese Methode beruht auf der Annahme, daß die Ionen im geschmolzenen Salze den gleichen Durchmesser besitzen, wie in der wässerigen Lösung, und daß diese Umrechnung nach der Formel von Stokes erfolgen darf. Bezeichnet man mit u und v die aus den Grenzwerten abgeleiteten Ionenbeweglichkeiten, mit η die innere Reibung des Mediums, und mit R den Radius des Ions, sowie ferner mit den Indizes w und s Wasser und Salz, so folgt aus der Formel von Stokes (S. 11) für ein und dasselbe Ion in zwei verschiedenen Medien

$$\frac{u_w}{u_s} = \frac{\eta_s R_s}{\eta_w R_w}.$$

Ferner ist der Grenzwert des molaren Leitvermögens des Salzes, wenn $R_s = R_w$ ist:

$$\mu_0 = (u_w + v_w)\frac{\eta_w}{\eta_s}.$$

Die einzige, bei einer Temperatur mögliche Bestimmung des molaren Leitvermögens ist gegeben durch

$$\mu_c = \frac{\varkappa}{C \cdot 10^{-3}},$$

worin $\varkappa$ das Leitvermögen und C die Konzentration des Salzes in Mol pro Liter (Raum) bedeuten, die aus Dichte und Formelgewicht des Salzes berechnet wird. In der nebenstehenden Tabelle sind die Berechnungen für einige Salze wiedergegeben.

Man erkennt unschwer beim Vergleiche von μ_c mit μ_0, daß bei Kaliumnitrat die ersteren Werte etwas unterhalb der letzteren liegen. Unter der Annahme, daß die Voraussetzungen dieser Berechnung zutreffend sind, wäre demgemäß dies Salz nicht völlig, aber doch fast vollständig im Schmelzfluß in seine Ionen gespalten. Bei Natriumnitrat ist die Übereinstimmung vollständig. Bei KCl ebenfalls, obzwar sich hier bei niederen Temperaturen eine „Überdissoziation" bemerkbar macht. Sie könnte vielleicht auf Versuchsfehlern beruhen. Ähnlich bei NaCl. Kaliumbromid würde ein klein wenig unterdissoziiert sein. Im großen und ganzen stimmen die beiden Reihen μ_c und μ_0 in überraschender Weise

t	$\varkappa$	C	μ_c	η_s	η_w/η_s	μ_0
			Kaliumnitrat.			
333	0,6060	18,27	33,16	0,02970	0,355	44,90
343	0,6454	18,18	35,50	0,02830	0,372	47,06
353	0,6759	18,12	37,30	0,02693	0,391	49,46
363	0,7040	18,06	38,98	0,02563	0,411	51,99
373	0,7320	18,00	40,66	0,02442	0,432	54,65
383	0,7600	17,94	42,36	0,02327	0,453	57,30
393	0,7880	17,88	44,07	0,02216	0,476	60,21
403	0,8200	17,82	46,01	0,02109	0,500	63,25
418	0,8440	17,72	47,62	0,02007	0,526	66,53

Mol.-Gew. 101,11; $u_{18^0} = 64{,}7$; $v_{18^0} = 61{,}8$; $\lambda_{0w} = 126{,}5$; $\eta_{w \cdot 18^0} = 0{,}01055$.

			Natriumnitrat.			
308	0,965	24,68	39,10	0,02919	0,361	38,04
318	1,022	24,67	41,42	0,02787	0,378	39,84
328	1,065	24,66	43,18	0,02661	0,396	41,73
338	1,108	24,65	44,94	0,02542	0,415	43,74
348	1,151	24,64	46,71	0,02439	0,432	45,53
358	1,195	24,64	48,49	0,02334	0,452	47,64
368	1,239	24,63	50,30	0,02237	0,471	49,64
378	1,283	24,62	52,11	0,02142	0,492	51,85
388	1,327	24,61	53,92	0,02057	0,512	53,93
398	1,371	24,60	55,73	0,01977	0,533	56,17
408	1,416	24,59	57,58	0,01900	0,555	58,49
418	1,461	24,58	59,43	0,01828	0,577	60,81

Mol.-Gew. 85,01; $u_{18^0} = 43{,}6$; $v_{18^0} = 61{,}8$; $\lambda_{0w} = 105{,}4$; $\eta_{w \cdot 18^0} = 0{,}01055$.

			Kaliumchlorid.			
790	2,16	20,91	103,29	0,0142	0,742	96,53
835	2,24	20,58	108,84	0,0121	0,871	113,31
920	2,42	19,97	121,18	0,0099	1,065	138,55
1035	2,66	19,14	138,97	0,0071	1,485	193,19

Mol.-Gew. = 74,56; $u_{18^0} = 64{,}7$; $v_{18^0} = 65{,}4$; $\lambda_{0w} = 130{,}1$; $\eta_{w \cdot 18^0} = 0{,}01055$.

			Kaliumbromid.			
745	1,38	17,93	76,96	0,0148	0,712	103,69
775	1,60	16,73	95,60	0,0134	0,787	113,56
805	1,87	16,52	113,19	0,0119	0,886	126,59

Mol.-Gew. = 119,02; $u_{18^0} = 64{,}7$; $v_{18^0} = 67{,}0$; $\lambda_{0w} = 131{,}6$; $\eta_{w \cdot 18^0} = 0{,}01055$.

			Natriumchlorid.			
841	3,48	32,94	105,64	0,0130	0,811	88,39
850	3,50	32,93	106,28	0,0120	0,879	95,81
896	3,64	32,90	110,63	0,0101	1,044	113,79
924	3,71	32,88	112,83	0,0097	1,087	118,48

Mol.-Gew. = 58,64; $u_{18^0} = 43{,}5$; $v_{18^0} = 65{,}5$; $\lambda_{0w} = 109{,}0$; $\eta_{w \cdot 18^0} = 0{,}01055$.

miteinander überein. Es wäre vielleicht möglich gewesen, unter Vernachlässigung aller Bedenken aus dieser Tabelle den Schluß zu ziehen, daß die geschmolzenen Salze vollständig in ihre Ionen gespalten sind. Ich habe aber zu jener Zeit diesen Schluß zu ziehen, nicht gewagt, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil er als eine reine Hypothese dagestanden hätte, gegen die sich von vornherein eine Reihe sehr gewichtiger Bedenken erheben mußte. Hypothesen zu machen hat nur dann einen Sinn, wenn diese nicht ad hoc „zur Erklärung" von Etwas ausgesprochen werden, sondern, wenn sie in bestimmtem Sinne eine Arbeitsrichtung bedingen können, also heuristischer Anwendung fähig sind. Hingegen hat Kurt Arndt[1]) diese Hypothese umumwunden ausgesprochen, allerdings auf einem Wege, der sofort jene Bedenken auslösen mußte.[2]) Ich stehe heute noch auf dem Standpunkte, daß die Frage nach der Dissoziation der geschmolzenen Salze ein Problem ist, das nur durch die sorgsame Erwägung aller dabei in Frage kommenden Umstände und unter gleichzeitiger Lösung aller übrigen Schwierigkeiten erledigt werden muß. Diese Bedenken sollen nun noch besprochen werden. Es wird sich dabei zeigen, daß eine Reihe von ihnen, insbesondere durch die in diesem Buche niedergelegten Forschungserfahrungen in weitgehendem Maße erledigt sind oder wenigstens in anderem Lichte erscheinen als früher.

Erstens. Zunächst standen die Befunde der Oberflächenspannung der Salzschmelzen entgegen, welche soeben besprochen wurden. Ganz vollständig befriedigend sind diese Bedenken noch nicht erledigt. Die Regeln der übereinstimmenden Zustände sind wie wir soeben gesehen haben, auf die Salzschmelzen anwendbar. Aus diesem Grunde dürfen wir also den Befund der „Assoziation" nach der Regel von Eötvös nicht abweisen. Aber die in diesem Werke niedergelegten Forschungen haben uns auf verschiedenen Gebieten gelehrt, daß ein und dieselbe Erscheinung bei elektrisch ungeladenen und elektrisch geladenen Molekeln (Atomen, Ionen) verschieden gedeutet werden kann und muß. Es ist eine hydrodynamische Wanderung von einer elektrodynamischen unterschieden worden. Es ist inzwischen durch Milner (S. 2 u. 217) der Einfluß der elektrostatischen Ionenfelder auf die

[1]) K. Arndt, Ber. d. d. chem. Ges. 40 (1907), 2937, 3612.
[2]) Rich. Lorenz, Ber. d. d. chem. Ges. 40 (1907) 3308.

Molekularbewegung und den osmotischen Druck berechnet worden[1]), und diese Betrachtungen haben sich in der Hand von Niels Bjerrum (S. 116) in der Gestalt der Einführung eines besonderen osmotischen Koeffizienten bei der Theorie der elektrochemischen Erscheinungen auch experimentell bewahrheitet. Es liegt daher im Bereiche der Möglichkeit, ähnliche Erwägungen für das Ionenfeld eines vollständig dissoziierten Salzes anzustellen, wie dies oben angedeutet ist, und auf diesem Wege ein elektrisch abgeändertes Gesetz von Eötvös zu erlangen, das vielleicht von der Erfahrung bestätigt wird. Letzteres bleibt abzuwarten, bis dieser Punkt wirklich als erledigt gelten darf.

Zweitens. Ein völlig in seine Ionen gespaltener, geschmolzener (flüssiger) Elektrolyt war damals kaum vorstellbar. Selbst auf dem Gebiete der starken Elektrolyte in wässeriger Lösung herrschte trotz der zutage tretenden „Anomalien" die Vorstellung vor, daß es sich nur um Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz handelt, oder um eine andere Form desselben. Das Lösungsmittel spielte durchaus die Rolle des „Dissoziators" (des dissoziierenden Agens), ohne Lösungsmittel war eine vollständige Dissoziation kaum zu denken, eine bestimmte Art, wie man das Problem eines solchen Systems auch nur überschlagsweise erfassen sollte, war auch nicht andeutungsweise gegeben. Auch diese Verhältnisse haben sich inzwischen geändert. Wir besitzen im Laue-Diagramm das Bild des Kochsalzgitters, seine Theorien sind entwickelt, und wir kennen den „vollständig" dissoziierten Zustand wenigstens im festen Körper. Freilich wissen wir gleichzeitig, daß der Ausdruck vollständige Dissoziation hier nur ein scheinbarer ist, denn ebensogut könnte man das Kochsalzgitter als den vollständigen Zusammenhang aller Kochsalzmolekeln im festen Körper bezeichnen, so gut man einen Diamantsplitter als eine Molekel von beliebiger Größe betrachten kann. Eine Theorie der „vollständigen Dissoziation" der geschmolzenen Salze wird und müßte uns ähnliche Zusammenhänge erweisen, die den flüssigen Zustand bedingen. In diesem Sinne haben sich unsere Begriffe verschoben. Aber auch in den wässerigen Lösungen haben sie sich verschoben. Wie aus den in diesem Buche wiedergegebenen Forschungen hervorgeht, steht nun nichts mehr im Wege, vollständige Dissoziation der starken Elektrolyte anzunehmen. Aber freilich ge-

[1]) Vgl. auch die Theorie von Ghosh, S. 192.

schieht dies auch nicht mehr im alten Sinne, denn an die Stelle des Dissoziationsgrades (Leitfähigkeitskoeffizient nach Niels Bjerrum), tritt, wie hier gezeigt ist (S. 6 u. 119), die Veränderlichkeit der Ionenbeweglichkeiten. Auch dieser Zusammenhang müßte bei den geschmolzenen Salzen erwiesen werden, um den Satz ihrer „vollständigen" Dissoziation so auszusprechen, daß man sich etwas bestimmtes dabei denken kann.

Drittens. Das Hauptbedenken gegen die Umrechnung der aus den Grenzwerten des Leitvermögens in wässeriger Lösung ermittelten Ionenbeweglichkeiten, (jetzt muß man sagen der Grenzwerte der Ionenbeweglichkeiten), ergab sich aus der damals durchaus herrschenden Hydratationstheorie. Ionen sollten ja durchaus die Eigenschaft haben müssen, sich in einem Medium zu „umhüllen", ganz besonders sollte dies bei den Alkalimetallionen der Fall sein. Ihre Radien müßten daher nach der Formel von Stokes viel größer sein, als diejenigen der „freien" Ionen, die doch im Schmelzfluß bei vollständiger Dissoziation vorhanden sein müßten. Die (verkehrte) Proportionalität mit der inneren Reibung des Mediums, auf welcher die Umrechnung beruht, gilt nach derselben Formel von Stokes ja doch nur für ein und denselben Radius, nicht aber für einen einmal hydratisierten und das andere Mal nicht hydratisierten, wie ein Blick auf die Formeln auf S. 273 zeigt. Auch diese Frage ist nun in weitgehendem Maße geklärt. Die Ionen der Metalle sind nicht in diesem Sinne hydratisiert, umhüllt, vergrößert, wir müssen sie auch in den wässerigen Lösungen als „freie" Gebilde annehmen. Freilich berechnen wir nicht mehr nach der hydrodynamischen Theorie von Stokes, sondern nach der Bornschen Formel der elektrodynamischen Wanderung ihren Radius. Ist also zwar dieses Bedenken dahingefallen, so erhebt sich aber gleichzeitig

Viertens eine neue Frage, die früher gar nicht in dem Maße vorhanden zu sein schien, nämlich: dürfen wir zu solcher Umrechnung überhaupt die Formel von Stokes noch verwenden. Die Theorie der elektrodynamischen Ionenbeweglichkeit besagt, (S. 223), daß in dem Gesetze von Stokes der scheinbare Radius R^*

$$K = 6\pi\eta R^* U$$

durch

$$R^* = R\left\{1 + \frac{1}{3}\left(\frac{R_0}{R}\right)^4\right\}$$

zu ersetzen ist. Hierin ist R_0 gegeben durch den Ausdruck

$$R_0 = \sqrt[4]{\frac{33}{28}\frac{\varkappa}{\eta}A^2} = \sqrt[3]{\frac{33}{28}\frac{\varkappa}{\eta}\alpha^2\frac{e^2M^2}{k^2T^2}}$$

Wird sich unter diesen Verhältnissen nicht der scheinbare Radius in den verschiedenen Medien ändern? Diese Frage ist höchstwahrscheinlich zu bejahen, wenn man die Glieder unter der dritten Wurzel des letzten Ausdrucks betrachtet. Darin ist $\varkappa$ ein besonderer Drehungskoeffizient der Ionen, der mit deren Wechselwirkung, mit den Dipolen des Lösungsmittels in Beziehung steht. Für Wasser kann man in erster Annäherung nach Debye $\varkappa = \eta$ setzen. Die Drehungsreibung des Ions im Wasser wird also zur inneren Reibung des Lösungsmittels, wenn auch das Ion im übrigen „frei" ist. Wo sind aber in einem vollständig dissoziierten Schmelzflusse die Dipole? Außerdem ist eine Größe α vorhanden, welche von der Dielektrizitätskonstanten des Mediums abhängt. Diese ist sicher verschieden. Ohne die Beantwortung dieser Fragen ist die Umrechnung der Ionenbeweglichkeiten aus den wässerigen Lösungen in das Medium des geschmolzenen Salzes noch immer nicht einwandsfrei.

Fünftens. Unter den spezielleren Bedenken, welche eine glatte Berechnung der vollständigen Dissoziation geschmolzener Salze noch bis zu deren Erledigung hinderlich entgegenstehen, befinden sich auch einige chemische und elektrochemische. Insbesondere stehen alle Untersuchungen vorläufig entgegen, bei welchen das Vorhandensein komplexer Ionen in den Salzschmelzen beobachtet wurde. Es fanden sich[1]) in Gemischen aus Bleichlorid und Kaliumchlorid bei Überführungsversuchen komplexe Ionen, und zwar solcher Art, daß eine Fortexistenz der sich aus dem Schmelzdiagramm ergebenden komplexen Verbindungen (fester Zustand) im flüssigen Zustand wahrscheinlich wird. Auch Molekulargewichtsbestimmungen von Salzen in Salzschmelzen, welche von Plato[2]) ausgeführt wurden, ergeben eigentümliche Resultate.

Auch Jaeger, der im übrigen, wie erwähnt, den Einwänden, die sich aus der Oberflächenspannung ergeben, weniger Wert beilegt, und der bei seinen Untersuchungen immer wieder zu der Ansicht einer sehr einfachen Konstitution der geschmolzenen

[1]) Rich. Lorenz und Fausti, Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904), 630. Rich. Lorenz und Ruckstuhl, Zeitschr. f. anorg. Chem. 52 (1907), 41.

[2]) Plato, Zeitschr. f. phys. Chem. 58 (1906), 350.

Salze geführt wird, findet doch auch, daß nicht alle Beobachtungen mit der Annahme vollständiger Dissoziation ohne weiteres verträglich sind.[1]) Walden schließt auf die Grenzleitfähigkeit der geschmolzenen Salze im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die Konstanz des Produktes aus Grenzleitvermögen und innerer Reibung (siehe S. 211). Hierbei ist es ihm möglich, das Grenzleitvermögen von $NaNO_3$ auf zweierlei Weise zu berechnen, erstens aus den allgemeinen Mittelwerten von $u \cdot \eta$ bzw. $v \cdot \eta$, die im wesentlichen aus den nichtwässerigen Lösungen stammen, und zweitens aus einem besonderen Fall nichtwässeriger Lösung, nämlich aus dem Leitvermögen von $NaNO_3$ in wasserfreier Salpetersäure. Für 308° erhielt er auf diese Weise im ersten Falle $\mu_0 = 18{,}5$; im zweiten Falle $\mu_0 = 22{,}3$. Das molare Leitvermögen des $NaNO_3$ ist bei dieser Temperatur 39,1. Walden findet also hier ebenfalls die oben (S. 273) bereits erwähnte „Überdissoziation" der geschmolzenen Salze. Zur Erklärung dieser scheinbaren Überdissoziation hat Lorenz[2]) eine ganz besondere Art des Leitvermögens herangezogen, welches das „Grotthussche" genannt wird. Ionen, welche dem Lösungsmittel „verwandt" sind, können bei der Wanderung im Austausch mit den Molekeln des Lösungsmittels stehen. (Eigenleitfähigkeit reiner Stoffe). Durch diesen Austausch kann eine Beschleunigung der Wanderung über die Formel von Stokes hinaus erfolgen. Diese Anschauung eines Austauschleitvermögens ist für das Wasserleitvermögen berechnet und würde bei nicht vollständiger Dissoziation der geschmolzenen Salze für diese in Betracht kommen können, wobei die scheinbare Überdissoziation erklärt wäre. Durch den gegenwärtigen Stand der Möglichkeiten die Konstitution der Salzschmelzen zu erklären, ist es jedoch sehr fraglich, ob man die Zuflucht einer Annahme einer Beschleunigung der Ionenbeweglichkeit in den Salzschmelzen brauchen wird. Vielmehr weisen auch die eben erwähnten Waldenschen Berechnungen auf die

[1]) Außer der S. 269 angeführten Arbeit vgl. F. M. Jaeger und B. Kapma, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 113 (1920), 27. Am Schlusse dieser Arbeit sind die Ansichten Jaegers zusammengestellt. Auch findet man hier noch eine Reihe von Ansichten anderer Forscher nebst Literaturstellen erwähnt. Weitere Literaturstellen siehe bei R. Lorenz und F. Kaufler in dem S. 266 angeführten Buche: Elektrochemie der geschmolzenen Salze. Kap. V. S. 57ff.

[2]) Rich. Lorenz, Zeitschr. f. phys. Chem. 79 (1912), 63; 82 (1913), 615; Kolloid. Zeitschr. 14 (1914), Heft 6.

im vorigen Punkte (S. 276) bezeichneten Fragen nachdrücklichst hin. Dies kann man schon daraus erkennen, daß Walden als Grenzwert für $NaNO_3$ $\mu_0 = 18{,}5$ bis 22,3 (Mittel 20) berechnet, während sich aus den wässerigen Lösungen (siehe S. 274), für die gleiche Temperatur 38,04 ergibt. Hierbei erscheint also die „Überdissoziation" als viel geringer ($\mu_c = 39{,}1$). Die Berechnungen von Walden beruhen ebenfalls auf der vorbehaltslosen Annahme der Formel von Stokes, die den ganzen Betrachtungsweisen Waldens über die Konstanz $\mu_0 \eta_0$ zugrunde liegt. An diesem Punkte ist aber das Problem vor allen Dingen in die Hand zu nehmen, auf seine Klarstellung kommt alles an. Es wäre beispielsweise durchaus denkbar, daß Ionen in den nichtwässerigen Lösungen noch nach der Formel von Stokes, also hydrodynamisch wandern, die vielleicht in wässerigen Lösungen bereits elektrodynamisch sich fortbewegen. Dies kann nur eine experimentelle Durchforschung der nichtwässerigen Lösungen im Sinne der Fragen der hydrodynamischen und elektrodynamischen Wanderung zeigen. Die Feststellung der Regel $\mu_0 \eta_0 = \text{konst.}$ bietet hierzu einen willkommenen Anlaß und Ausgangspunkt, kann aber nicht als der Endpunkt, oder gar als Grundlage zu weiteren Betrachtungen angesehen werden. Für die nichtwässerigen Lösungen bleibt nichts anderes übrig, als ihr Leitvermögen genau so, wie dies jetzt für die starken Elektrolyte in wässeriger Lösung geschehen ist, durch neue Experimentaluntersuchungen aufzuklären, die Ionenbeweglichkeiten experimentell zu suchen und die Grenzleitfähigkeiten mit völliger Sicherheit etwa durch den Nachweis der Anwendungsfähigkeit der Theorie des Ionenleitvermögens (S. 163) auf rationelle Grundlagen zu stellen. Erst wenn man alle diese Zahlen haben wird und dann vergleicht, wird man entscheiden können, ob die Waldensche Regelmäßigkeit $\mu_0 \eta_0$ der Ausdruck für die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes ist. Möge sich recht bald ein Forscher finden, der geneigt ist, diese für die allgemeine Theorie des Leitvermögens so ungemein wichtigen Fragen bei den nichtwässerigen Lösungen in experimentelle Untersuchung zu nehmen.

Überblickt man das hier über die Frage der Dissoziation der geschmolzenen Salze zum Ausdruck gebrachte, so läßt es sich etwa wie folgt zusammenfassen. Der Gedanke, eine vollständige Dissoziation der Salzschmelzen in ihre Ionen anzunehmen, liegt heute etwas näher wie früher. Die Entwicklung der hinzugehörigen

Probleme ermöglicht es, sich unter einer solchen vollständigen Dissoziation schon eher etwas vorzustellen. In Analogie mit dem inzwischen neu erforschten Leitvermögen der starken Elektrolyte weiß man wenigstens, daß der Ausspruch des Satzes von der vollständigen Dissoziation der geschmolzenen Salze nur dann einen realen Sinn hat, wenn er begleitet sein wird von ganz bestimmten Angaben über den Mechanismus des Leitvermögens in diesen Salzen, etwa so, wie dies jetzt der Fall ist, wenn wir den Satz der vollständigen Dissoziation starker Elektrolyte in wässerigen Lösungen aussprechen. Wie uns hier sofort als Begleitvorstellung der Ersatz des Begriffes des Dissoziationsgrades durch die Veränderlichkeit des Ionenleitvermögens hinzutritt, und wie uns weiter dabei sofort der Mechanismus der Ionenwanderung als einerseits einer hydrodynamischen, andererseits als einer elektrodynamischen entgegentritt, genau so muß der Satz von der vollständigen Dissoziation der geschmolzenen Salze, wenn er ausgesprochen wird, beschaffen sein. Er muß also gefunden werden, um Wahrheit sein zu können.

Manchem Leser dieses Buches wird es vielleicht als eine sonderbare Tatsache erscheinen, daß der Autor desselben von den starken Elektrolyten in wässeriger Lösung ausgehend, zum Schlusse wieder auf den Gegenstand der geschmolzenen Salze zurückkommt, denselben, der ihn in einem früheren Lebensabschnitte in fast ausschließlicher und eingehender Weise beschäftigt hat. Es sei mir daher gestattet, eine bereits zu Anfang dieses Abschnittes (S. 5) flüchtig eingestreute historische Bemerkung hier noch etwas näher auszuführen: Für mich bildete die merkwürdige Übereinstimmung der nach der Formel von Stokes aus den wässerigen Lösungen für den geschmolzenen Zustand berechneten Grenzleitfähigkeiten mit den experimentell gefundenen molaren Leitfähigkeiten der geschmolzenen Salze die Veranlassung, Leitvermögen und Ionenbeweglichkeit der starken Elektrolyte in wässeriger Lösung zu untersuchen. Unmittelbar schwebte mir das Ziel vor, die Gültigkeit und die Grenzen der Formel von Stokes festzustellen im Anschluß an die Bedeutung, welche ihr Einstein für die „von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhender Flüssigkeit suspendierten Teilchen" gegeben, und die bei der Erforschung der Erkenntnis der Kolloide so hervorragende Dienste geleitet hatte.

Autorenregister.

Abegg, R. 106, 107.
Applebey, siehe Hartley.
Arndt, K. 275.
Arnold, H. D. 199, 202.
Arrhenius 105, 113, 218.
Auerbach, Fr. 1, 201.
Avogadro 8, 9, 10, 12, 54, 67, 69, 193, 208, 242, 243, 249.

Bancroft, W. 107.
Barmwater, F. 107.
Bates 141.
Bernoulli, D. 2, 54.
Berthelot, D. 27, 38, 40, 44, 45, 52.
Bethe, A. und Th. Toropoff 241.
Biltz, H. 234.
Biltz, W. 235, 254.
Bjerrum, N. 6, 106, 107, 113, 116, 117, 118, 119, 151, 157, 192, 217, 239, 276, 277.
Boltzmann, L. 2, 8, 54, 55, 60, 167, 226, 231.
Born, M. 5, 98, 202, 219, 221, 223, 226, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 238, 240, 242, 247, 248, 249, 250, 251, 255, 256, 259, 262, 263, 277.
Börnstein, siehe Landolt.
Bousfield, W. R. 234.
Boussinesq, J. 202.
Bray, W. C., siehe Kraus.
Bredig, G. 107, 125, 129, 216.
Breitenbach 63.
Brown, R. 2, 9, 10.
Buschböck 234.
Byk, A. 47, 54.

Cailletet und Mathias 26.
Clapeyron 25.
Clarke, F. W. 23.
Clausius, R. 2, 26, 38, 54, 56, 58, 60, 81, 105, 192.
—-Mosotti 73, 256.
Coehn, A. 241.
Coolidge, siehe Noyes.
Coulomb 163.
Courtmann, siehe Philip.

Dale, siehe Gladstone.
Dalton 8, 9, 12, 24, 193, 208, 242, 243, 249.
Debye, P. 222, 226, 232, 233, 278.
Demokrit 2.
Dhar, N. R. 234.
Dieterici, C. 38, 39, 44, 47.
Donau, J. 10.
Drucker, C. 112, 113.
Drude 167.
Dühring, E. 24, 25, 26.
Dummer, E. 209.
Dutoit 142.

Einstein, A. 2, 3, 4, 5, 9, 46, 47, 82, 197, 204, 208, 209, 211, 212, 218, 220, 242, 254, 281.
Eitel, W., siehe R. Lorenz.
Eötvös 266, 267, 270, 275, 276.
Euler, H. von und A. Hedelius 205, 211.

Fajans, K. 240, 249, 250, 265.
— und H. Grimm 250.
— und Herzfeld 250, 251, 255, 256.
— und K. Sachtleben 240.
Faraday 11, 105.
Fausti, siehe R. Lorenz.
Fick 204.
Fischler 142.
Fredenhagen, K. 196.
Freundlich 4, 240.

Galilei 2.
Gans, R. 54, 201.
Gibbs 54.
Gibson, J. 107, 109, 140.
Gladstone und Dale 74.
Gleichen-Russwurm, W. Frh. von 2.
Ghosh, J. Ch. 118, 150, 153, 192, 193, 194, 195, 196, 217, 237, 239, 276.
Graham, Th. 204.
Grimm, H. 253, 254.
— siehe Fajans.
Grotthus 279.
Grüneisen, E. 36, 70.
— siehe auch Kohlrausch.
Guldberg, C. M. 22, 27.
Günther-Schulze, A. 252, 253, 255, 256.
Guthrie 204.
Guye, Ph. 22.

de Haas-Lorentz 2, 10.
Haber, F. 240, 247, 253, 255.
Hansen 24.
Harrison, L. H. 204, 205, 206, 209.
Hartley, Thomas und Applebey 212.
Hayn, A. W. 54.
Hedelius, A., siehe H. von Euler.
Helmholtz, H. von 105, 201.
Henglein, Fr. A. 26.
Hertz, P. 6, 54, 107, 116, 118, 150, 153, 157, 163, 169, 182, 184, 191, 195, 196, 217, 237, 238, 239.
Herz, W. 21, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 33, 35, 36, 73, 74, 243, 244, 270, 271.
Herzfeld, K. F., siehe K. Fajans.
Herzog, R. O. 4, 212.
— siehe auch Smiles.
Hevesy, G. von 237.
Heydweiller, A. 65, 70, 71, 72, 73, 94, 97, 98, 229, 230, 236, 248, 255, 261, 263.
Hittorf, W. 105, 154.
Höchberg, A. 204.
— siehe auch R. Lorenz.
van't Hoff, J. H. 27, 105, 107, 108, 118.
— und Reicher 107.
Holborn, L., siehe Kohlrausch.
Holmann 62.
Humphrey 204.

Jaeger, F.M. 269, 270, 271, 272, 278, 279.
— und B. Kapma 279.
Jäger, G. 54, 62, 65, 81.
Jeans, J. H. 65.
Jahn, H. 105, 107, 109, 110, 111, 122, 156, 216.
Jellineck, K. 41, 46.
Jones, H. C. 141, 142, 234.
Jorrison, W. P. 23.

Kamerlingh-Onnes und W. H. Keesom 41.
Kapma, B., siehe F. M. Jaeger.
Kaufler, F., siehe R. Lorenz.
Keehan, L. W. Mc, siehe J. Zeleny.
Keesom, W. H., siehe Kamerlingh-Onnes.
Kendall, J. 107, 109.
Kepler 163.
Kirchhoff, G. 1.
Kjellin 107, 115, 150, 151, 217, 237.
Kohlrausch, F. 6, 11, 71, 105, 107, 108, 113, 124, 129, 130, 131, 133, 135, 141, 153, 154, 155, 162, 163, 182, 194, 195, 216, 218, 248.
— und E. Grüneisen 135.
Kopp 78, 83, 94.
Kossel, W. 246, 255, 256.
Krafft, F. 24.
Kraus, Ch. A. und W. C. Bray 107, 109, 141.
Krönig, A. 54.
Krüger, F. 212, 214.
Krummacher 214.
Kundt, A. und E. Warburg 61.
Künen 41.
Kurbatow 23.

van Laar, J. J. 22, 23, 48, 49, 100, 111, 216.
Ladenburg, R. 199.
Lamb, H. 1, 198.
Lampa 231.

Landé, A. 247, 251, 254, 255, 263.
Landolt-Börnstein 205, 233, 244, 262.
Langmuir 251.
Laue, M. von 179.
Lertes, P. 230, 231.
Leuwenhoek 2.
Lewis, C. N. 107.
Liebenow 107, 113, 114, 115, 150, 217.
van Liempt, I. A. M. 25.
Lorentz, H. A. 47, 164, 198.
Lorentz-Lorenz, 70, 71, 73, 74, 167, 169, 249.
Lorenz, R. 4, 5, 10, 11, 12, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 36, 41, 52, 53, 56, 66, 76, 82, 94, 100, 107, 116, 117, 122, 124, 125, 126, 129, 130, 131, 139, 140, 141, 153, 154, 158, 159, 165, 168, 170, 172, 177, 179, 182, 184, 185, 186, 202, 204, 206, 208, 209, 216, 217, 219, 221, 228, 229, 238, 242, 243, 245, 248, 251, 255, 257, 259, 260, 266, 267, 268, 270, 271, 273, 275, 278, 279.
— und Fausti 278.
— und L. H. Harrison 204, 205.
— und A. Höchberg 204, 206.
— und F. Kaufler 266, 267, 279.
— und W. Michael 165, 170, 172, 177, 182, 184.
— und W. Neu 177, 179.
— und Ph. Osswald 136, 139, 140, 165, 177.
— und J. Posen 4, 12, 94, 129.
— und Ruckstuhl 278.
— und Erika Schmidt 136, 139.
Loschmidt 67.
Luther, R. 106.

Malmström, R. 107, 115, 150, 217.
Mangold 25.
Mathias siehe Cailletet.
Maxwell 55, 58.
Mecklenburg, W. 10.
Meyer, G. und M. von Wogau 245, 255.
—, O. E. 38, 54, 60, 61.
—, St. 204.
Michael, W. 165.
— siehe auch R. Lorenz.
Milner 6, 47, 107, 116, 117, 118, 150, 151, 196, 217, 237, 238, 239, 272, 275.
Mollier, R. 47.
Mosotti, siehe Clausius.
Mugdan, S., siehe Ruff.
Müller, P. T. 107, 141.
— und Romann 141.

Needham 2.
Nernst, W. 5, 20, 24, 27, 36, 40, 44, 47, 51, 105, 150, 192, 194, 204, 234, 240, 241, 260, 266.
Neu, W., siehe R. Lorenz.
Newton 59.
Nordlund, J. 202.
Noyes, A. A. 107.
— und Cooligde 141.

Osann 199.
Osswald, Ph., siehe R. Lorenz.
Ostwald, W. 105, 106, 107, 108, 110, 113, 125, 126, 153, 186, 249.

Pellat 4, 212.
Perrin, J. 3, 9, 10.
Philip 142.
— und Courtmann 142.
Plato 278.
Planck, C. 1, 105, 110, 122.
Posen, J., siehe R. Lorenz.
Prud'homme 73.

Ramsay und Young 24.
Rayleigh 198.
Rechenberg, C. von 26.
Reicher, siehe van't Hoff.
Reinganum, M. 11, 39, 45, 46, 52, 53, 62, 63, 64, 81, 93, 209.
Reinhold, B. 234.
Remy, H. 234, 241.
Reynold, siehe Riesenfeld.
Riesenfeld, E. H. 234, 240, 241.
— und Reinhold 198.
Roberts-Austen 204.
Rodger, siehe Thorpe.
Roloff 106.

Romann, siehe P. T. Müller.
Röntgen, W. 113, 114.
Roux, J. 202.
Ruckstuhl, siehe R. Lorenz.
Rudolphi, M. 107, 108.
Ruff, O. und S. Mugdan 271.

Sachtleben, siehe Fajans.
Sackur, O. 46.
Schames, L. 47.
Schleicher & Schüll 186.
Schmidt, E., siehe R. Lorenz.
Schröder 83.
Schumann 25.
Seddig, M. 10.
Sirk 64.
Smiles-Herzog 27, 83.
Smith, W. A. 73, 107.
Smoluchowski, M. von 3, 198, 200.
Stark 263.
Stefan 204, 205.
Steinwehr, H. von 135.
Stern 46.
Stokes, C. C. 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 19, 39, 76, 78, 82, 93, 95, 98, 138, 198, 199, 200, 208, 209, 211, 212, 214, 215, 221, 223, 224, 225, 242, 245, 254, 256, 266, 267, 273, 277, 279, 280, 281.
Storch, L. 107, 108.
Sutherland, W. 38, 39, 61, 62, 63, 141, 150, 229.
The Svedberg 3, 10.

Tanner, H. 46, 47.
Taylor 175.
Tessarin 142.
Tetrode 46.
Thomas, siehe Hartley.
Thomson, J. J. 199.
Thorpe und Rodger 11.
Traube, J. 13.
Trouton 25, 269.
Turner, T. 142.

Valentiner, S. 65.

Waals, van der 11, 12, 14, 27, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 52, 65, 66, 81, 93, 94, 100, 255.
Walden, P. 5, 23, 24, 107, 125, 129, 141, 142, 146, 148, 149, 194, 211, 212, 213, 214, 216, 236, 268, 279, 280.
Warburg, E. 61.
Washburn, E. W. 107, 234, 241.
Weber, R. H. 54.
Wegscheider, R. 76, 107, 124, 141, 260.
Weiland 141.
Werner, A. 89, 234.
Westgren, A. 3, 9, 10, 200.
Weyssenhoff, J. 1, 197, 199, 202.
Wiener, L. Chr. 2, 71.
Wilson, H. A. 199.
Winkelmann 1, 41, 46, 204.
Wogau, M. von 204, 206, 245, 255.
Wohl, A. 40, 46.

Young, siehe Ramsay.

Zanninowitsch 142.
Zeleny, J. und L. W. Mc Keehan 199.
Zermelo, E. 54.
Zsigmondy, R. 2, 10.

Sachregister.

Additivitätsgesetz 154.
— vgl. auch 6, 155, 173.
A-Konstante 184. Rechnerische Ermittelung 174.
— vgl. auch 167, 168, 174, 184.
Alkalimetalle, Radien 242.
— vgl. auch 96, 97, 226, 229, 242, 243, 255.
Anionen, einwertige organische 85.
Anomalie der Elektrolyte 106.
Anorganische Ionen (Komplexionen) 88.
— vgl. auch 92, 93, 94, 95, 97.
Atome, Molekeln, Ionen 10.
— vgl. auch 227, 243.
Ausblick (und Rückblick) 18.

Berechnung des Nullpunktsvolums 31.
Beweglichkeit, siehe hydrodynamische —, elektrodynamische —, Ionenbeweglichkeit.
Bewegung (sichtbare) feinster schwebender Teilchen 6.
B-Konstante 170. Rechnerische Ermittelung 174.
Brechungsindex 70, 71.
Brownsche Bewegung, siehe Bewegung (sichtbare).

Charakteristischer Radius 224.

Deckblatt zur Extrapolation 190.
Deutung der Raumerfüllungszahlen 257.
— vgl. auch 48.
Dichten 33, 34, 35, 49, 272.
Dichte Packungen 66.
Diffusion 204.
— vgl. auch 3, 206, 207, 208, 209.
Diffusionskoeffizient, Theoretische Gesichtspunkte 208.
Dimensionen, molekulare 4.
— siehe auch Radien.
Dipole 230, 233.
Dissoziation, geschmolzener Salze 265. Theorie der — 105.
— siehe auch elektrolytische Dissoziation.

Eigenraum der Molekeln, siehe Raumerfüllung.
Einführung 1.
Einleitung, geschichtliche 1.
Einreihung der Raumerfüllungszahlen in die Skala der übereinstimmenden Zustände 98.
Einwertige organische Anionen 85. Kationen 76.
Eiweißmolekel 4.
Elektrodynamische Ionenbeweglichkeit 216, 221, 230, 234, 242, 257, 260, 265.
Elektrolyte, starke 105. Wie findet man den Grenzwert? 185.
Elektrolytische Dissoziation 105, 265.
— vgl. auch 70 bis 74, 150 bis 163, 192 bis 196.
Elektrolytische Ionen, Hydratation 234. Theorie von Born 230.
— siehe auch Ionen, Ionenbeweglichkeit usw.
Elektrostatische Kräfte 113, siehe Extrapolation.
Elementare Ionen, siehe Ionenbeweglichkeit.
Ermittelung der Konstanten λ_0, *A*, *B* 174.

Experimentelle Bestätigung der Bornschen Theorie der Ionenbeweglichkeit 230.
Extrapolation auf die Grenzwerte des Leitvermögens und der Ionenbeweglichkeit. *A*-Konstante 167, 174, 184. Bjerrum 116. *B*-Konstante 170, 174. Drucker 111, 112. Geschmolzene Salze 265. Ghosh 192, 194. Gibson 109. Grenzwerte, Alkalihalogenide 155. Grenzwerte, Ionenbeweglichkeit 155, 181. Grenzwerte, KCl 141. Grenzwerte, Natriumacetat 178. Grenzwerte, nichtwäßriger Lösungen 142, 211. Hertz 163. van't Hoff 108. Jahn 109, 110. Kendall 109. Kjellin 115. Kohlrausch 133. van Laar 111. Liebenow 113. Literaturangaben 107. Malmström 115. Massenwirkungsgesetz 106, 126. Noyes 108. O.W.B.-Regel 129. Storch 108. Universelle Kurve 163, 177. Verschiedene Formeln 108, 109, 125. Wie findet man den Grenzwert? 185.
Formel von Stokes, siehe Stokessche Formel.
Fixpunkte 30.

Gastheorie, kinetische 53.
— vgl. auch 2, 5, 13, 14, 48, 49.
Geschichtliche Einleitung 1.
Geschmolzene Salze 265.
— vgl. auch 5, 207, 269, 272, 273, 274.
Grenzstoffe 51.
Grenzwert des Leitvermögens und der Ionenbeweglichkeit. Wie findet man den —? 185.
— siehe auch Extrapolation.

Höhengleichgewicht 9.
Hydratation der Ionen 234.
Hydrodynamische Beweglichkeit 197, 204, 208, 211.
— vgl. auch 1, 3, 5.

Idealer physikochemischer Stoff 98.
— vgl. auch 31, 84, 100.
Innere Reibung und mittlere Weglänge 56. Grenzleitvermögen nichtwäßriger Lösungen 211.
Ionen (Molekeln, Atome) 10, siehe auch elektrolytische Ionen.
Ionenbeweglichkeit 150. Additivitätsgesetz 154. Anorganische Komplexionen 88. Einfluß der Wertigkeit 260. Einwertige organische Anionen 85. Einwertige organische Kationen 76. Elektrodynamische 266. Elementare Ionen 96. Experimentelle Erfahrung 177, 184. Grenzleitvermögen nichtwäßriger Lösungen 211. Hydrodynamische 197. Kritik der Theorie von P. Hertz 191. Kritik der Theorie von Ghosh 198. Mehrwertige organische Ionen 87. Rechnerische Ermittelung der Konstanten λ_0, A, B 174. System der — 162. — und Leitvermögen 170. — und Raumerfüllung 13, 75. Universelle Kurve der — 163. Unveränderliche und veränderliche Überführungszahlen 160. Wie findet man den Grenzwert? 185.
— siehe auch elektrodynamische, hydrodynamische —, Leitvermögen.

Kathodenlichtvakuum 24.
Kationen, einwertige organische 76.
Kinetische Theorie der Gase 53.
— vgl. auch 2, 3, 5, 7, 13, 53, 55.
Kohäsionskräfte 55.
Kolloide Lösungen und Teilchen 3, 4; siehe auch Stokessche Formel.
Komplexionen, anorganische 88.
Kompressibilität der Ionen 259.
Konstanten der van der Waalsschen Gleichung 48, 49.
Konstanten λ_0, A, B, rechnerische Ermittelung 174.

Kritische Temperatur und kritisches Volum 20, 22, 23, 27, 30, 49.
Kritik der Theorie von P. Hertz 191, von Ghosh 194.

Leitvermögen, molares 123. Starke Elektrolyte 105.
— und Ionenbeweglichkeit 170.
— siehe auch Extrapolation und Ionenbeweglichkeit.
λ_0, A, B, rechnerische Ermittelung 174.

Massenwirkungsgesetz 126.
Mehrwertige organische Ionen 87.
Mittlere Weglänge und innere Reibung 56.
Modul der Ionen 72.
Molares Leitvermögen 123.
— siehe auch Leitvermögen, Ionenbeweglichkeit usw.
Molvolum 13, 15; siehe auch Volum und übereinstimmende Zustände.
Molekeln, Atome, Ionen 10.

Nichtwäßrige Lösungen 5, 141, 211.
Nullpunktsvolum, Berechnung 31.
— vgl. auch 27, 28, 29, 30, 31, 32, 35.
— siehe auch übereinstimmende Zustände.

Oberflächenspannung 259, 267, 268.
Optische Methoden 70.
Organische Ionen, siehe Ionenbeweglichkeit.
Osmotischer Koeffizient 117.
O.W.B., Regel 129.

Packungen, dichte 66.

Radien der Alkalimetalle und ihrer Ionen 242.
— vgl. auch 8 bis 121, 56 bis 94, 197, 208 bis 230, 255 bis 277.
Raumerfüllungszahlen 36. Einreihung in die Skala der übereinstimmenden Zustände 98. Deutung 257.
Raumerfüllung und Diffusionskoeffizient 208.
— und Ionenbeweglichkeit 13, 75. Anorganische Komplexionen 88. Einfluß der Wertigkeit 260. Einwertige organische Anionen 85. Einwertige organische Kationen 76. Elementare Ionen 96. Mehrwertige organische Ionen 87.
— und Zustandsgleichung 48.
— vgl. auch 4, 11 bis 20, 38, 41, 44, 48, 66, 80, 92 bis 98, 208, 239, 255, 257.
Rechnerische Ermittelung von λ_0, A, B 174.
Reduzierte Zustandsgrößen 20, siehe auch übereinstimmende Zustände.
Reibung, innere und mittlere Weglänge 56.
— von Lösungen und geschmolzenen Salzen 9, 11, 59, 62, 63, 91, 146, 147, 148, 194, 197, 204, 208, 210, 211, 213, 214, 215, 221, 230, 233, 245, 273, 274, 277.
Richtungskoeffizient, reduzierter 49.
Rotation 9.

Salze, geschmolzene, siehe geschmolzene Salze.
Schmelzpunkt 22, 23, 28, 29, 30.
Sichtbare Bewegung schwebender Teilchen 6.
Skala der übereinstimmenden Zustände 29, 98.
Siedepunkt 22, 30, 78, 85.
Siedevolum 27, 28.
Starke Elektrolyte. Wie findet man den Grenzwert 185.
— siehe auch Elektrolyte, Leitvermögen, Ionenbeweglichkeit.
Steren 72, 83, 85.
Stokessche Formel 6, 197, 221.
— vgl. auch 1 bis 5, 11 bis 16, 76, 91, 204, 208, 212, 216, 219, 223 bis 230, 245, 248, 262, 273, 277.
System der Ionenbeweglichkeiten 162.

Temperaturen, übereinstimmende 22.
Theorie der elektrolytischen Dissoziation 105.
— Bjerrum 116. Born 230. Ghosh 192, 194. Hertz 191.
— von Raumerfüllung und Diffusionskoeffizient 208.

Übereinstimmende Zustände 20. Einreihung der Raumerfüllungszahlen in die Skala der — 98. Skala der — 29. Temperaturen 22. Theoretische Sachlage 24. Volume 26.
— vgl. auch 4, 20 bis 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 73 bis 74, 78, 85, 242 bis 271.
Überführungszahlen, unveränderliche und veränderliche 160.
— vgl. auch 156 bis 163.
Ultramikroskopische Teilchen 2, 3, 4, 6 bis 10.
Universelle Kurve der Ionenbeweglichkeit 163.
Unregelmäßigkeitsgesetz 7.

Vakuumspunkte 23, 24.
Verschiebungsbewegung 7, 11, siehe auch Stokessche Formel.
Verdünnungsgesetz, siehe Extrapolation.
Verteilungssatz 58.
Viskosität, siehe innere Reibung.
Volume, Molvolum 15. Übereinstimmende 26.
— siehe auch übereinstimmende Zustände, Schmelzvolum, Siedevolum usw.

Wahrscheinlichkeit 57.
Wanderung von Unstetigkeiten 6, siehe auch Ionenbeweglichkeit.
Wärmebewegung 2.
Weglänge, mittlere und innere Reibung 56.
— vgl. auch 58, 60, 61.
Wertigkeit, Einfluß auf Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit 260.
Wie findet man den Grenzwert des molaren Leitvermögens? 185.

Zuckermolekeln, Größe der — 3.
Zustandsgleichung 41.
— vgl. auch 15, 44, 45, 46, 48.
— und Raumerfüllung 48.
Zustandsgrößen, reduzierte 20.
— siehe auch Raumerfüllung und übereinstimmende Zustände.

Druckfehlerberichtigung.

S. 265, Zeile 3 u. 4 von oben lies: „im wesentlichem auszudehnen" anstatt „im wesentlichem selbst auszudehnen".

S. 267, Zeile 23 von oben lies: „Abhängigkeit der Oberflächenspannung" anstatt „Abhängigkeit von der Oberflächenspannung".

TAMMANN, Gustav, Lehrbuch der Metallographie. Chemie und Physik der Metalle und Legierungen. 2. verb. Auflage. XVIII, 402 Seiten mit 219 Figuren im Text. 1921. M. 98.—, geb. M. 110.—

Zeitschrift für angewandte Chemie. 34. Jahrgang, Nr. 68: Das Buch ist keine Anleitung zur Ausführung metallographischer Untersuchungen für den Hüttenmann, sondern es ist ein für Chemiker und Physiker bestimmtes Lehrbuch der Theorie und Metallkunde, durch welches der Leser mit dem Wesen der Metalle und Legierungen, ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften bekannt gemacht wird. Dabei sind z. B. im Kapitel über die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften der Legierungen, die modernen atomistischen Vorstellungen über die Verteilung zweier Atomarten im Raumgitter bereits grundlegend mit verwertet. Der Verfasser gruppiert den Stoff in drei große Abschnitte: Ein-, Zwei- und Dreistoff-Systeme. Diese Übersicht kennzeichnet den reichen Inhalt des Buches. Die Eigenart des Buches verschafft demselben eine Sonderstellung unter den anderen Büchern über Metallographie, und wir können es nur mit Freude begrüßen, daß diese Art der physikalischen Chemie der Metalle gerade der deutschen Literatur geschenkt ist.

TAMMANN, Gustav, Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung. Ein Beitrag zur Kenntnis der Legierungen. Zum Gedächtnis der Entdeckung des Isomorphismus vor 100 Jahren. Sonderabdr. aus Zeitschrift f. anorgan. u. allgem. Chemie, Bd. 107. IV, 239 S. mit 79 Abb. im Text. 1919. M. 33.—, geb. M. 40.—

Aus dem Vorwort: Unsere Kenntnisse über die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen waren durchaus lückenhafte, in vielen Punkten widersprechende. Auf diesem Gebiete die Tatsachen festzustellen und sie durch eine Theorie zu verbinden, ist die Aufgabe einer Reihe von Arbeiten gewesen, die in den Jahren 1916—1918 in den Göttinger Nachrichten zuerst erschienen sind. Um die Resultate dieser Arbeiten einem größeren Kreise leichter zugänglich zu machen, hat der Verfasser diese Aufsätze für die „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie" bearbeitet, und da der Kreis der mit metallischen Stoffen sich Beschäftigenden mit dem Leserkreise dieser Zeitschrift nicht identisch ist, so hat sich die Verlagsbuchhandlung zu einer Sonderausgabe entschlossen.

TAMMANN, Gustav, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Ein Beitrag zur Theorie homogener Systeme. VII und 184 S. mit 28 Abb. im Text. 1907. M. 45.—

Zeitschrift für physikalische Chemie: Die hier zusammengefaßten Arbeiten beziehen sich auf die Frage, welche Änderung ein Lösungsmittel durch den Umstand erfährt, daß ein beliebiger Stoff darin aufgelöst wird, und beantworten sie dahin, daß hierdurch das Lösungsmittel solche Eigenschaften erhält, als befände er sich unter einem höheren Druck.

YC 21468

484758 QD561
L7

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY